

Universität Bayreuth
Lehrstuhl für Umweltchemie und Ökotoxikologie

Bilanzierung und Biomonitoring von Trifluoracetat und anderen Halogenacetaten

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von
Eugen H. Christoph
geboren in Leipheim

Bayreuth, Februar 2002

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum Dezember 1997 bis Februar 2002 am Lehrstuhl für Umweltchemie & Ökotoxikologie der Universität Bayreuth angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigten Dissertation.

Einreichung der Dissertation:	13. Februar 2002
Zulassung durch die Promotionskommission:	20. Februar 2002
Wissenschaftliches Kolloquium:	03. Juli 2002

Prof. Dr. E. Matzner	Vorsitzender
Prof. Dr. H. Frank	1. Gutachter
PD Dr. O. Klemm	2. Gutachter
Prof. Dr. R. Herrmann	
Prof. Dr. R. Schobert	

Amtierender Dekan: Prof. Dr. P. Rösch

schön ist es auf der welt zu sein
wenn die sonne scheint für groß und klein
du kannst atmen, du kannst gehn
dich an allem freun und alles sehn
schön ist es auf der welt zu sein
sagt die biene zu dem stachelschwein
die welt wird immer kleiner und die wünsche riesengroß
warum, oh schau, wie schön ist doch ein frosch im moos
das schönste im leben ist die freiheit
denn dann sagen wir: hurra!
du und ich wir stimmen ein
schön ist es auf der welt zu sein

Roy Black und Anita 1971

Danksagungen

Herrn Prof. Dr. H. Frank danke ich für die Möglichkeit diese Arbeit an seinem Lehrstuhl durchzuführen und die Überlassung eines interessanten Themas. Herrn PD Dr. O. Klemm danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens. Herrn Dekan Prof. Dr. P. Rösch danke ich für die unbürokratische Erteilung der Druckgenehmigung.

Ein riesiges Dankeschön an Sandra Zeitler, Markus Scholz, Edith Knorr und Manuela Hollmach für die tatkräftige Hilfeleistung bei der Aufarbeitung der unzähligen Proben. Gedankt sei außerdem besonders Markus Scholz für die Unterstützung bei den Probenahmefahrten in Bayern. Stefan Will danke ich für Hilfeleistungen in Fragen der Gaschromatographie und Massenspektrometrie. Agnes Bednorz für die Unterstützung in allen übrigen Laborfragen. Stephanie Bopp und Friederike Meyer danke ich für die Hilfe bei der Erstellung der PC-Map-Karten.

Frau Irmgard Lauterbach und Frau Ingrid Hilpert danke ich für die stets spontane Hilfe zu allen organisatorischen Angelegenheiten des Sekretariats.

Dr. Michael Reissinger danke ich besonders herzlich für inspirierende Diskussionen zu vielen Bereichen aus Technik, Kultur, Wissenschaft und Forschung.

Meinen Mitstreitern am Lehrstuhl Cristina Velasco, Ibrahim Hasan, Kamila Jakubowska, Stephanie Fortner, Dr. Carsten Bräuer, Dr. Armin Jordan, Dr. Martina Giese, Dr. Wolfgang Völkel, Dr. Radomir Cabala, Oliver Frör, Manfred Stahl, Andreas Römpf, Thomas Haas, Ellen Straube, Claudia Woppmann, Petra Gros, Wolfgang Weigl, Sarah Hottenroth, Kerstin Leitz und Stephanie Bopp danke ich für alle Unterstützungen, Anregungen und die freundliche und humorvolle Arbeitsatmosphäre.

Allen Mechanikern, Elektronikern, Glasbläsern, Haustechnikern und Mitarbeitern des Rechenzentrums der Universität Bayreuth danke ich für ihre ausgezeichnete und spontane Hilfe.

Den Mitarbeitern des Lehrstuhls Ökologische Chemie und Geochemie danke ich für Hilfeleistungen und ein angenehmes Umfeld zu Beginn dieser Arbeit, sowie allen anderen Mitarbeitern der Geoökologie und anderer Fakultäten der Universität Bayreuth, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen.

Für finanzielle Unterstützung danke ich dem bayerischen Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen (StMLU), dem bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) und der Alternative Fluorocarbon Acceptability Study (AFEAS).

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnisse

Abkürzungsverzeichnis.....	III
Abbildungsverzeichnis.....	IV
Tabellenverzeichnis.....	VI
Zusammenfassung.....	VII
Summary.....	X

1. Einleitung.....	1
1.1 Kenntnisstand.....	1
1.1.1 Fluorierte Acetate.....	1
1.1.1.1 Vorkommen.....	1
1.1.1.2 Toxizität.....	4
1.1.2 Chlorierte Acetate.....	5
1.1.2.1 Vorkommen und Quellen.....	5
1.1.2.2 Toxizität.....	6
1.1.3 Bromierte Acetate.....	7
1.1.3.1 Vorkommen und Quellen.....	7
1.1.3.2 Toxizität.....	7
1.1.4 Analytische Methoden.....	7
1.2 Aufgabenstellung.....	10
2. Experimenteller Teil.....	11
2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften der Halogenacetate.....	11
2.2 Probenahme.....	12
2.2.1 Probenahmeorte.....	12
2.2.1.1 Halogenacetate in Fichtennadeln im bayerischen Standortfichtenmessnetz.....	12
2.2.1.2 Umweltchemische Bilanzierung von TFA.....	13
2.2.1.3 Ermittlung von lokalen Quellen im Ballungsraum Nürnberg.....	21
2.2.1.4 Kiefernbeobachtung in Finnland.....	22
2.2.1.5 Koniferenbeobachtung in der Schweiz.....	22
2.2.1.6 Meerwasserbeobachtung im Mittelatlantik.....	24
2.2.1.7 Meerwasserbeobachtung im Antarktischen Ozean.....	24
2.2.1.8 Meerwasserprobenahme im Mittelmeer.....	25
2.2.1.9 Bodenprobenahme in Kanada.....	25
2.2.2 Durchführung der Probenahme.....	26
2.2.2.1 Oberflächenwasser-Proben.....	26
2.2.2.2 Regenwasser- und Schnee-Proben.....	26
2.2.2.3 Koniferennadel-Proben.....	27
2.2.2.4 Meerwasser-Proben.....	27
2.2.2.5 Boden-Proben.....	29
2.2.3 Lagerung der Proben.....	29
2.3 Analytische Aufarbeitung.....	29
2.3.1 Verwendete Chemikalien.....	29
2.3.2 Einsatz von C ¹³ -markiertem internen Standard zur Quantifizierung.....	30
2.3.3 Probenaufarbeitung.....	31
2.3.3.1 Extraktion der wässrigen Proben.....	31
2.3.3.2 Extraktion der Fichtennadelproben.....	32
2.3.3.3 Extraktion der Bodenproben.....	32
2.3.4 Derivatisierung der halogenierten Carbonsäuren im Ether-Extrakt.....	34

2.4	Quantitative Bestimmung	35
2.4.1	Gaschromatographie / Massenspektrometrie	35
2.4.2	Kalibrierung	36
2.4.3	Wartung des Gaschromatographen / Massenspektrometers	37
2.5	Qualitätssicherung	38
2.5.1	Nachweisgrenzen und Bestimmungsgrenzen	38
2.5.2	Wiederholbarkeit	38
2.5.3	Gesamtfehlerabschätzung	39
2.5.4	TFA-Blindwerte und Kontrollproben während der Probenahme und Aufarbeitung der Ozeanwasserproben 1998/1999	39
3.	Ergebnisse und Diskussion	44
3.1	Fichtenbeprobung in Bayern 1997/1998	44
3.1.1	Überblick zu den Stoffkonzentrationen	44
3.1.2	Räumliche und zeitliche Variabilität	47
3.1.2.1	Difluoracetat (DFA)	47
3.1.2.2	Trifluoracetat (TFA)	50
3.1.2.3	Monochlordifluoracetat (CDFA)	52
3.1.2.4	Monochloracetat (MCA)	54
3.1.2.5	Dichloracetat (DCA)	56
3.1.2.6	Trichloracetat (TCA)	58
3.1.2.7	Vergleichende Darstellungen der Halogenacetatgehalte 1997/1998	60
3.2	TFA in bayerischen Fichtennadeln 1998/1999	64
3.3	Halogenacetate in finnischen Kiefernadeln 1999	67
3.3.1	Trifluoracetat (TFA)	67
3.3.2	Trichloracetat (TCA)	68
3.3.3	Monochloracetat (MCA)	69
3.4	Halogenacetate in schweizerischen Koniferennadeln 1999	70
3.4.1	Trifluoracetat (TFA)	70
3.4.2	Trichloracetat (TCA)	72
3.4.3	Monochloracetat (MCA)	74
3.5	TFA im Niederschlag (Schnee, Regen) 1998/99 in Bayern	75
3.6	TFA in Oberflächenwasser 1998/99 in Bayern	78
3.7	TFA im Mittelatlantik und Antarktischen Ozean 1998/99	81
3.8	TFA im Mittelmeer 2001 bei Milos	84
3.9	Halogenacetate in Bodenproben aus Kanada	86
3.10	Bilanzierung von TFA in Bayern	87
3.11	Vergleich mit Literaturdaten	90
3.11.1	Bilanzierung von TFA in der Schweiz	90
3.11.2	TCA in Fichtennadeln	91
3.11.3	TFA in Ozeanwasser des Pazifischen und Atlantischen Ozeans	92
4.	Schlussbetrachtungen	93
4.1	Tendenzen	93
4.1.1	Trifluoracetat (TFA)	93
4.1.2	Andere Halogenacetate	95
4.2	Bilanzierung von TFA	97
4.3	TFA-Quellen	97
5.	Literaturverzeichnis	99

Abkürzungsverzeichnis

AFEAS	Alternative Fluorocarbon Environmental Acceptability Study
C/N-Verhältnis	Kohlenstoff/Stickstoff-Verhältnis
CDFA / CDFAA	Monochlordifluoracetat / -essigsäure
cv	Variationskoeffizient
DBA / DBAA	Dibromacetat / -essigsäure
DCA / DCAA	Dichloracetat / -essigsäure
DCAC	Dichloracetylchlorid
demin. Wasser	demineralisiertes Wasser
DFA / DFAA	Difluoracetat / -essigsäure
EC ₁₀ -Wert	10% Effekt-Konzentration
EC ₅₀ -Wert	50% Effekt-Konzentration
ECD	Elektroneneinfang-Detektor
eV	Elektronenvolt
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
GC	Gaschromatographie
HAAs	Halogenessigsäuren
HCFC	Hydrochlorofluorocarbon (teilhalogenierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe)
HCFC-123	1,1-Dichlor-2,2,2-trifluorethan
HCFC-124	1-Chlor-1,2,2,2-tetrafluorethan
HDPE	Hochdichtes Polyethylen
HFB	Heptafluorbutyrat
HFC	Hydrofluorocarbon (teilhalogenierte Fluorkohlenwasserstoffe)
HFC-134a	1,1,1,2-Tetrafluorethan
K _H	Henrykonstante
K _{OW}	Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
LC	Flüssigkeitschromatographie
LfU	Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, München
LfW	Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München
LOEC	lowest observed effect concentration
LOD	Nachweisgrenze
LOQ	Bestimmungsgrenze
M	Molar (mol/L)
m / z	Masse pro Ladungszahl
MBA / MBAA	Monobromacetat / -essigsäure
MCA / MCAA	Monochloracetat / -essigsäure
MFA / MFAA	Monofluoracetat / -essigsäure
MS	Massenspektrometer
n	Probenanzahl
NCI	Negativ-Ionen Chemische Ionisation
NFG	Nadelfrischgewicht
NOEC	no observed effect concentration
NTG	Nadeltrockengewicht
PE	Polyethylen
PFP	Pentafluorpropionat
PFPDE	Pentafluorphenyldiazoethan
pH	negativ dekadischer Logarithmus der Protonenkonzentration
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
s.d.	Standardabweichung
SIM	Selected Ion Monitoring, Auswahlionendetektion
StMLU	Bayerisches Staatsministerium für Landesfragen und Umweltentwicklung
TCA / TCAA	Trichloracetat / -essigsäure
TFA / TFAA	Trifluoracetat / -essigsäure

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Probenahmestellen des LfU 1997/98.	13
Abb. 2: Tagesmittel der Lufttemperatur [Bayer. Klimaforschungsverbund 1996]	15
Abb. 3: Niederschlagssumme im Jahr [Bayer. Klimaforschungsverbund 1996]	16
Abb. 4: Anzahl der Nebeltage im Jahr [Bayer. Klimaforschungsverbund 1996].	17
Abb. 5: Probenahmestellen in Bayern 1998/99.....	18
Abb. 6: Probenahmepunkte und Maschinenbaubetriebe im Raum N-Fü-Er.	21
Abb. 7: Langfristige Beobachtungsflächen in der Schweiz (Quelle: Andri Baltensweiler).	22
Abb. 8: Probenahmefahrt des NOAA-Forschungsschiffes im Mittelatlantik.....	24
Abb. 9: Probenahmestelle im Antarktischen Ozean.	25
Abb. 10: Niskin Wasserprobenehmer	28
Abb. 11: TFA-Blindwert in artifizielltem Meerwasser (8 ± 4 ng/L).	42
Abb. 12: Meerwasserprobe vom 26. Jan. 1999 aus dem Antarktischen Ozean in 750 m Tiefe (205 ± 18 ng/L) TFA plus Blindwert von 25 ± 8 ng/L).	43
Abb. 13: Artifizielltes Meerwasser mit 200 ng/L TFA aufgestockt plus Blindwert von 8 ± 4 ng/L.	43
Abb. 14: DFA in Fichtennadeln [ng/g]	48
Abb. 15: Flächenproportionale Darstellung der DFA-Konzentrationen im Standortfichtenmeßnetz 1998.....	49
Abb. 16: TFA in Fichtennadeln [ng/g]	50
Abb. 17: Flächenproportionale Darstellung der TFA-Konzentrationen im Standortfichtenmessnetz 1998.....	51
Abb. 18: CDFA in Fichtennadeln [ng/g].....	52
Abb. 19: Flächenproportionale Darstellung der CDFA-Konzentrationen im Standortfichtenmessnetz 1998.....	53
Abb. 20: MCA in Fichtennadeln [ng/g]	54
Abb. 21: Flächenproportionale Darstellung der MCA-Konzentrationen im Standortfichtenmessnetz 1998.....	55
Abb. 22: DCA in Fichtennadeln [ng/g].....	56
Abb. 23: Flächenproportionale Darstellung der DCA-Konzentrationen im Standortfichtenmessnetz 1998.....	57
Abb. 24: TCA in Fichtennadeln [ng/g]	58
Abb. 25: Flächenproportionale Darstellung der TCA-Konzentrationen im Standortfichtenmessnetz 1998.....	59
Abb. 26: Vergleich der DFA-, CDFA- und DCA-Gehalte in Fichtennadeln des Standortfichtenmessnetzes 1998	60
Abb. 27: Vergleich der MCA - und TCA-Gehalte in Fichtennadeln des Standortfichtenmessnetzes 1997	61
Abb. 28: Vergleich der MCA - und TCA-Gehalte in Fichtennadeln des Standortfichtenmessnetzes 1998	62

Abb. 29: Vergleich der TFA-Gehalte in Fichtennadeln des Standortfichtenmessnetzes 1997 und 1998.....	63
Abb. 30: TFA-Gehalte [ng/g] in Fichtennadeln des Nadeljahrgangs 1998 (Juli 1998 - Juli 1999).....	65
Abb. 31: TFA in Fichtennadeln 1998/99 [ng/g]	66
Abb. 32: TFA in finnischen Kiefernadeln 1999 [ng/g]	67
Abb. 33: TCA in finnischen Kiefernadeln 1999 [ng/g]	68
Abb. 34: MCA in finnischen Kiefernadeln 1999 [ng/g]	69
Abb. 35: TFA-Gehalte in schweizerischen Koniferennadeln in ng/g Frischgewicht (vergrößerte Darstellung).	70
Abb. 36: TFA-Gehalte in schweizerischen Koniferennadeln in ng/g Frischgewicht.....	71
Abb. 37: TCA-Gehalte in schweizerischen Koniferennadeln in ng/g Frischgewicht.	72
Abb. 38: MCA-Gehalte in schweizerischen Koniferennadeln in ng/g Frischgewicht.....	74
Abb. 39: TFA-Gehalte [ng/kg] in Schnee an bayerischen Standorten (13. Januar 1999).	76
Abb. 41: TFA-Gehalte [ng/L] im Regen (n=3).	77
Abb. 42: TFA-Gehalte [ng/L] in bayerischen Flüssen 1998/99.	78
Abb. 43: Zeitlicher Verlauf der TFA-Gehalte in bayerischen Flüssen.	79
Abb. 44: Bilanzierung von TFA in Bayern	89

Tabellenverzeichnis

Tab. 1 : Stoffeigenschaften von Halogenessigsäuren	11
Tab. 2: Beschreibung der Probenahmeorte 1998/99 in Bayern.....	19
Tab. 3: Lage der Probenahmeorte (Rechtswert-Hochwert RW-HW) und Probenart 1998/99 in Bayern.....	19
Tab. 4: Standortcharakteristika der Probenahmestellen in der Schweiz.....	23
Tab. 5: Gaschromatographische Bedingungen.....	35
Tab. 6: Massenspektrometrische Bedingungen	35
Tab. 7: Retentionszeiten, Zeitfenster und detektierte Massen	36
Tab. 8: Zusammensetzung des artifiziellen Meerwassers	37
Tab. 9: Blindwerte der untersuchten Substanzen (bezogen auf 1 g Probe).....	38
Tab. 10: Kontrollproben (Blindwerte im artifiziellen Meerwasser) der Probenahme 1999.....	41
Tab. 11: Unterschiede bei der Behandlung der Kontrollproben während der Probenahme 1999.....	41
Tab. 12: DFA [ng/g Fichtennadeln]	44
Tab. 13: TFA [ng/g Fichtennadeln]	45
Tab. 14: CDFA [ng/g Fichtennadeln]	45
Tab. 15: TCA [ng/g Fichtennadeln].....	46
Tab. 16: DCA [ng/g Fichtennadeln]	46
Tab. 17: MCA [ng/g Fichtennadeln]	47
Tab. 18: TFA-Konzentrationen in Fichtennadeln [ng/g Frischgewicht] (n=88)	64
Tab. 19: TFA-Konzentrationen in Koniferennadeln der Schweiz [ng/g]	71
Tab. 20: TCA-Konzentrationen in Koniferennadeln der Schweiz [ng/g]	73
Tab. 21: TFA-Gehalte in bayerischen Seen.	80
Tab. 22: Altersbestimmung und TFA-Gehalte des Meerwasser im Mittelatlantik in verschiedenen Tiefen (29./30. Jan. 1998)	83
Tab. 23: TFA-Gehalte des Meerwasser im Antarktischen Ozean in verschiedenen Tiefen (nördlich von Elephant-Island).....	83
Tab. 24: TFA-Gehalte bei Milos im Mittelmeer	84
Tab. 25: Halogenacetat-Konzentrationen (bezogen auf Trockengewicht) und andere Parameter der kanadischen Bodenproben.	86
Tab. 26: TFA-Eintrag in bayerische Flüsse als Differenz des TFA-Imports und Exports [kg/Tag]	87
Tab. 27: Niederschlagsmengen in Bayern Juli 98 – Juli 99.	88
Tab. 28: Bilanzierung der TFA-Mengen in Bayern [t] bei durchschnittlich 80 ng/L TFA im Niederschlag.	89

Zusammenfassung

FCKW-Ersatzstoffe wie HFC 134a und die HCFC's 123 und 124 sind teilhalogenierte Ethane. HFC 134a (1,1,1,2-Tetrafluorethan), zum Beispiel, hat eine atmosphärische Lebensdauer von etwa 15 Jahren. Es wird überwiegend in der Troposphäre bis zu 30% zu TFA abgebaut. TFA ist ökotoxikologisch von Bedeutung, selbst wenn seine Toxizität nur als relativ gering eingeschätzt wird, da es vollkommen persistent ist. Auch andere luftgetragene C₂-Halogenkohlenwasserstoffe werden zu atmosphärischen halogenierten Essigsäuren abgebaut. Halogenacetatgehalte liegen in der globalen Atmosphäre im ppt-Bereich, im Regen im ppb-Bereich, und in höheren Pflanzen im unteren ppm-Bereich. Diese Konzentrationen liegen um ein Vielfaches höher als durch die bekannten Quellen erwartet werden könnte. Andere Quellen, seien sie anthropogenen, geologischen oder biologischen Ursprungs, müssen dafür in Betracht gezogen werden. Monofluor- (MFA), Monochlor- (MCA), Monobrom- (MBA) und Trichloracetat (TCA) sind für ihre relativ hohen Toxizitäten bekannt.

Zur Bestimmung der Halogenacetat-Gehalte in verschiedenen Umweltkompartimenten, werden die Halogenacetate nach einer Flüssig/Flüssig-Extraktion zu Pentafluorphenylethylestern derivatisiert und mit GC-NCIMS (Gaschromatographie gekoppelt an Massenspektrometrie mit Negativ-Ionen chemischer Ionisation) bestimmt. Zur sicheren Anwendung der vorhandenen Methode auf verschiedene Boden-Matrizes, wurde die Probenaufarbeitung und Spurenanalytik der Halogenacetate weiterentwickelt, indem nach Aufschluss und Auslaugen des Bodens eine Abfolge pH-abhängiger Flüssig/Flüssig-Verteilungen als Probenaufreinigungsschritte vorgeschaltet wurde.

Zur Bilanzierung der Summe des gesamten TFA-Eintrages in Bayern, wurden von Oktober 1997 bis Juli 1999 Fichtennadel-Proben gesammelt und analysiert. Die Auswahl der Probenahmeorte erfolgte hinsichtlich ihrer klimatischen Eigenschaften und ihrer Entfernung zu vermuteten TFA-Quellen (Müllverbrennungsanlagen, Aluminiumhütten). Ergebnisse aus vorangegangenen Studien, dass TFA-Gehalte in Fichtennadeln in direkter Abhängigkeit zur örtlichen Besiedlungsdichte stehen, konnten bestätigt werden. Ein weiterer Anstieg der TFA-Gehalte in Fichtennadeln gegenüber früheren Studien war festzustellen. Die Gehalte der übrigen

Halogenacetate blieben auf einem im Vergleich zu den 80er Jahren niedrigerem Niveau. Außerdem wurden Wasserproben von bayerischen Flüssen, Seen und Niederschlägen untersucht. Der Niederschlag hatte im Mittel einen TFA-Gehalt von 80 ng/L. Der Main erwies sich mit im Mittel 220 ng/L bei Aschaffenburg als der am höchsten mit TFA belastete Fluss in Bayern. Die anderen bayerischen Flüsse hatten im Mittel einen TFA-Gehalt von 110 ng/L. Die TFA-Bilanz in Bayern ergab zu 46% Stoffeintrag über nasse Deposition und 10% durch den Import mit Flusswasser. Die restlichen 44% Stoffeintrag wurden der direkten Einleitung von mit TFA kontaminierten Abwässern zugeschrieben. TFA-Pufferzonen in Bayern, wie Grundwasser und Biomasse, ergaben einen Anteil von jeweils 14% (Eintrag und Austrag) in Relation zu der Gesamtaustragsmenge durch den Export mit Flusswasser. Zur Überprüfung, ob TFA-Quellen mit der industriellen Dichte bestimmter Standorte korrelieren, wurde ein spezielles Monitoring-Programm zur TFA-Bestimmung in Schnee im Bereich Nürnberg-Fürth-Erlangen durchgeführt. Bis zu fünffach höhere TFA-Konzentrationen als in Proben von industriefernen Standorten wurden in Proben in der Nähe von Industriestandorten festgestellt, die zum Bereich Maschinenbau zählen.

1999 wurde in der Schweiz ein Monitoring an Koniferennadeln durchgeführt. Sehr hohe TFA-Gehalte (bis über 1900 ng/g) wurden bei Koniferen aus dem industriereichen Rhonetal bei Visp und Lens gefunden. Die Emissionen der in der Nähe gelegenen chemischen Industrie können zu diesen Gehaltsspitzen geführt haben. Die Gehalte der chlorierten Acetate lagen im Bereich derer in bayerischen Fichtennadeln.

In Finnland wurde 1999 ein Monitoring an Kiefernnadeln durchgeführt. Die Gehalte der chlorierten Halogenacetate lagen grundsätzlich höher als die in bayerischen oder schweizerischen Koniferennadeln. Zu dieser Beobachtung gelangte man auch schon in früheren Studien. Verantwortlich dafür könnte ein höherer Gehalt an atmosphärischen Vorläufersubstanzen der Chloracetate aufgrund der klimatischen Bedingungen in Finnland sein.

Zur Klärung der Frage ob TFA rein anthropogenen Ursprungs ist, wurden 1998/99 Tiefenprofile bezüglich des Alters und der TFA-Gehalte im Wasser des Mittelatlantik und des Antarktischen Ozeans bestimmt. Die Untersuchungen ergaben ein mit der

Tiefe ansteigendes Altersprofil (von wenigen Jahren an der Oberfläche bis zu >60 Jahren in einer Tiefe von über 4000 m) und demgegenüber eine annähernd homogene Verteilung von TFA mit etwa 200 ng/L, also auch in Meereswasser, welches nicht unter anthropogenen Einfluss stand. Eine Hochrechnung auf die Weltmeere ergab 268 Millionen Tonnen TFA. Emissionen aus geologischen oder biologischen TFA-Quellen müssen über einen großen Zeitraum dazu geführt haben.

Meerwasser des Mittelmeeres bei Milos wurde in unmittelbarer Umgebung von hydrothermalen Quellen mit Fluorid-Emissionen auf seine TFA-Gehalte analysiert, da diese als geologische Quellen für TFA denkbar wären. Es konnte keine Erhöhung der TFA-Gehalte durch die hydrothermale Aktivität nachgewiesen werden.

Zusammenfassend lässt sich für TFA schließen, dass die Quellen der gefundenen Konzentrationen in der globalen Umwelt in zwei Kategorien eingeteilt werden können: (a) im Niederschlag, in Oberflächenwasser und in Koniferennadeln scheint TFA weitgehend aus anthropogenen Quellen wie Fluorpolymer-Thermolyse und Emissionen chemischer Industrie zu stammen, woran die Freisetzung von HFCs wahrscheinlich nur einen geringen Anteil hat; (b) im Wasser der Ozeane stammt es hauptsächlich von bis jetzt unbekannten natürlichen Quellen. TFA akkumuliert in den Ozeanen, die die letzten Senken dieser stark hydrophilen, vollkommen persistenten Chemikalie darstellen.

Summary

CFC substitutes like HFC-134a and the HCFCs-123 and 124 are partly halogenated ethanes. HFC-134a (1,1,1,2-tetrafluoroethane), for example, has an atmospheric lifetime of about 15 years. It is mostly degraded in the troposphere to Trifluoroacetate (TFA) at a level of 30%. TFA is ecotoxicologically relevant as it is fully persistent, although its toxicity is relatively low. Other atmospheric C₂-HFCs are also degraded to airborne halogenated acetates. Haloacetates occur in the global atmosphere at ppt-levels, in rain at ppb levels and in higher plants at lower ppm-levels. These concentrations are multiple higher than it could be expected by the known sources; other sources, manmade or even natural, must be considered. Monofluoro- (MFA), Monochloro- (MCA), Monobromo- (MBA) and Trichloroacetate (TCA) are known for their relatively high toxicities.

For determination of halogenated acetates in various environmental matrices, a liquid/liquid-extraction was performed, followed by derivatisation to their pentafluorophenylethylesters, and GC-NCI-MS analysis (gaschromatography coupled to mass spectrometry with negativ-ion chemical ionisation). Clean-up for soil samples was enhanced by a sequence of pH-dependent liquid/liquid-extractions.

To balance the total sum of TFA-deposition, two spruce needle monitoring projects in the State of Bavaria (Southern Germany) were performed between October 1997 and July 1999. Results showed a direct link of higher TFA-values to density of settlements. A further increase of TFA-levels in spruce needles was detected. The values of the other halogenated acetates remained at a low level, compared with levels of the 80s. Surface water samples of Bavarian rivers, lakes, and precipitation were also collected. The mean TFA-value in rain was 80 ng/L. The Bavarian river Main at Aschaffenburg had the highest TFA-value among other Bavarian rivers with a mean TFA-concentration of 220 ng/L. All other rivers showed a mean TFA-level of 110 ng/L. The balance of TFA in Bavaria showed an input ratio of 46% by wet deposition and 10% input by import of river water. The remaining 44% input were assigned to communal and industrial wastewater. TFA-buffer zones in Bavaria, like groundwater and biomass, had a portion of each 14% (input and output) in relation to the total output by export of river water. For verification that TFA-sources are associated with industrial activities, a special snow monitoring program was

performed across the metropolitan area of Nürnberg-Fürth-Erlangen (Northern Bavaria). TFA-concentrations up to five fold higher than in low concentrated samples were detected near engine building industries.

In 1999, a monitoring project of conifer needles in Switzerland detected very high TFA-values (up to 1900 ng/g) at the industrialised Rhone valley near Lens and Visp. These hotspots could have been caused by emissions of nearby chemical industry. Values of chlorinated acetates were at the same levels as found in Bavarian spruce-needles.

A Finnish monitoring project on pine needles was held in 1999. The values of chlorinated acetates were always higher than the values in Bavarian or Swiss conifer needles. This result was also obtained in earlier studies of the past years. Higher values could be explained by higher atmospheric levels of precursors of chloroacetates, due to the local climatic properties.

In order to answer the question if TFA is solely of anthropogenic origin, two deep sea profiles were taken in the Midatlantic and Southern Ocean at 1998/99 to determine profiles of age and of TFA-levels. Results showed an increasing age-profile with depth (starting with a few years near the surface layer and up to >60 years in a depth of 4000 m). At all depths a nearly homogeneous distribution of TFA at a level of 200 ng/L was detected, even in water samples supposed to have had no anthropogenic influence. Assuming an average oceanic concentration of TFA of 200 ng/L, the total amount of TFA in the oceans is extrapolated to constitute a global budget of 268 million tons. Thus, continuous low-level releases from geological or biological sources since a long time may have resulted in present-day's levels.

Several samples of Mediterranean ocean water of Milos, very close to hydrothermal springs with fluoride emissions were analysed, which are supposed to be geological TFA-sources. No elevation of TFA-values due to the hydrothermal activity was observed.

In conclusion, the TFA-sources responsible for present concentrations in the global environment, could be classified in two major categories: (a) in precipitation, in fresh-waters, and conifer needles it is likely to stem mostly from anthropogenic sources like

the thermolysis of polyfluorinated polymers or industrial emissions of TFA of which HFC-release is perhaps a minor fraction; (b) in ocean water it is mostly from so far unknown natural sources leading to accumulation in the oceans as final sink of this strongly hydrophilic, fully persistent chemical.

1. Einleitung

1.1 Kenntnisstand

Halogenessigsäuren (HAAs) und ihre sehr gut wasserlöslichen Salze, die Halogenacetate, treten ubiquitär in allen Umweltkompartimenten auf. Die Quellen dieser Verbindungen sind nur zum Teil bekannt. Ihre globale Präsenz wird nach den bisher durchgeführten Monitoringstudien nur von wenigen schwach besiedelten Gegenden eingeschränkt, wie z.B. der Tweede Tol in Südafrika und der Rio Tocantins in Brasilien, in deren Gewässern die TFA-Gehalte unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Die Abbaubarkeit ist bei den teilhalogenierten Acetaten nachgewiesen, die trihalogenierten sind persistent (nicht oder nur schwer abbaubar) [Jordan 1999]. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Halogenacetate waren Trifluoracetat (TFA), Difluoracetat (DFA), Monofluoracetat (MFA), Monochlordifluoracetat (CDFA), Trichloracetat (TCA), Dichloracetat (DCA), Monochloracetat (MCA), Dibromacetat (DBA) und Monobromacetat (MBA).

1.1.1 Fluorierte Acetate

1.1.1.1 Vorkommen

Luft

TFA zeigt regional eine relativ homogene Konzentrationsverteilung. Die atmosphärischen TFA-Gehalte lagen in Deutschland und in der Schweiz im Bereich 1995/96 von 10 – 120 pg/m³ [Frank 1995; Klein 1997].

Niederschlag

TFA ist sehr hydrophil und wird durch Regen aus der Luft ausgewaschen. Im Niederschlag Bayerns 1995/96 wurden TFA-Gehalte zwischen 10 und 400 ng/L gefunden [Klein 1997]. Von Sydow et al fanden in einer polnischen Regenprobe von 1996 aus Danzig 1100 ng/L TFA, während alle anderen Regenproben dieser Probenahmesaison aus Polen und Irland TFA-Gehalte zwischen 2 und 96 ng/L hatten. Scheeproben aus Kanada, Schweden, Neuseeland und der Ost-Antarktis

wiesen TFA-Gehalte zwischen 1 und 110 ng/kg auf. Firn aus Eisbohrkernen, dessen Alter auf über 100 Jahre bestimmt wurde, hatte TFA-Gehalte zwischen 3 und 56 ng/L [Von Sydow 2000]. In Kalifornien wurden 1998/99 Regenkonzentrationen im Bereich von 27 bis 302 ng/L TFA nachgewiesen [Cahill 2001]. In Kanada (Toronto) 1998/99 hatte der Regen TFA-Gehalte von <16 bis 850 ng/L [Ellis 2000a]. In Kalifornien wurden 1994-96 im Regen TFA-Gehalte von 31 - 1160 ng/L, im Nebel von 237 - 3779 ng/L und im Schnee zwischen 51 und 584 ng/L nachgewiesen [Wujcik 1998a; Wujcik 1998b]. Im Nebel vom Waldstein im Fichtelgebirge wurden 1998/99 zwischen 30 und 1900 ng/L gefunden und im Regen desselben Zeitraumes zwischen 10 und 550 ng/L TFA; MFA im Nebel zwischen 50 und 320 ng/L und CDFA zwischen 20 und 50 ng/L [Römpf 2001]. CDFA-Gehalte von Regen und Schnee in Kanada 1998 lagen im Mittel bei 20 ng/L [Martin 2000].

Oberflächengewässer

Achtzig Prozent der untersuchten Oberflächengewässer von Flüssen 1995/96 hatten TFA-Gehalte im Bereich zwischen 60 und 280 ng/L. Die höchsten TFA-Gehalte wurden im Rhein bei Duisburg mit 630 ng/L und im Apies River bei Pretoria, Südafrika mit 500 ng/L gefunden. Der Mittelwert der TFA-Konzentrationen in Flusswasser Deutschlands lag mit 180 ng/L höher als der Mittelwert im Regen mit 110 ng/L [Jordan 1999]. Die erhöhten Werte im Flusswasser wurden auf die teilweise Verdampfung des Niederschlags und der dadurch bedingten Aufkonzentrierung zurückgeführt. Die TFA-Gehalte in Quellwasserproben waren gegenüber dem Oberflächenwasser oder dem Niederschlag nicht erniedrigt, weswegen ein Abbau beim Transport im Boden ausgeschlossen wurde [Klein 1997]. In Wasserproben von Seen aus Deutschland, Irland, Israel und Südafrika wurden 1995/96 TFA-Gehalte von <10 bis 200 ng/L gemessen. Meerwasserproben von 1995/96 ergaben TFA-Gehalte von 90 ng/L in der Nordsee, 40 ng/L in der Ostsee und zwischen 70 und 250 ng/L im Atlantik und Pazifik [Jordan 1999]. Mit 6400 ng/L TFA lag das Wasser aus dem Toten Meer 25mal höher als der TFA-Gehalt im Jordan-Wasser, was durch die Verdampfung des Wassers aus dem ablauflosem Salzsee erklärt wurde [Frank 1996]. Ebenso konnte eine Akkumulation von TFA bis zu 10000 ng/L im Wasser von Feuchtgebieten Kaliforniens festgestellt werden, die keinen Wasserablauf besitzen [Cahill 2001]. Wasserproben von Flüssen und Seen aus Kalifornien und Nevada hatten TFA-Gehalte zwischen 13 ng/L und 41000 ng/L [Wujcik 1998b; Wujcik 1999]. Oberflächenwasserproben aus Nord-Kanada und

Alaska waren im Mittel mit 21 ng/L TFA belastet [Cahill 2000]. In kanadischen Regenwasserproben wurden 1997 zwischen <0,1 und 130 ng/L nachgewiesen [Scott 2000]. In Mineralwasser-Proben, deren Jungwasseranteile durch Isotopenmessung auf < 1% (über 700 Jahre alt) bestimmt worden waren, lagen die TFA-Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze. In Mineralwässern mit Jungwasseranteilen zwischen 10 und 15% konnten 13 bis 23 ng/L TFA nachgewiesen werden. Da TFA in 700 Jahre alten Wasserproben nicht nachzuweisen war und ein TFA-Abbau unter natürlichen Bedingungen nicht bekannt ist, schien das Oberflächenwasser und damit die Atmosphäre in der vorindustriellen Zeit TFA-frei gewesen zu sein. Das heutzutage in diesen Umwelt-Matrizes gefundene TFA wurde somit rein anthropogenem Ursprungs zugeordnet [Jordan 1999]. Neuere Untersuchungen konnten jedoch einen anaeroben Abbau von TFA unter speziellen Laborbedingungen nachweisen [Kim 2000].

Biomasse

In Fichtennadeln, in denen Bioakkumulation durch die Transpiration von Wasser stattfindet, wurden im Mittel TFA-Gehalte von 35 ng/g gefunden [Klein 1997]. Pflanzen in kanadischen Feuchtgebieten hatten mit 279 ng/g Trockengewicht einen 10fach höheren Gehalt an TFA als die gleichen Pflanzen, die außerhalb dieser Feuchtgebiete wuchsen [Cahill 2001]. Im Jahr 1996 sind im Rahmen des vom StMLU geförderten FuE-Projektes „Monitoring des prioritären Altstoffs Trichloressigsäure (TCA) und anderer Halogenacetate in Nadelproben aus dem Standortfichten-Meßnetz des LfU“ gesammelte Fichtennadeln auf deren Gehalte analysiert worden [LfU 1997]. In dieser Studie hatte sich angedeutet, dass eine erhöhte TFA-Belastung im Umfeld größerer Städte und Ballungszentren vorliegt.

TFA-Quellen

Trotz des ubiquitären Vorkommens von TFA und der geschätzten Gesamtmenge von global 10^7 bis 10^8 Tonnen in der Umwelt, sind nicht alle Quellen dieser Substanz bekannt [Klein 1997]. Bis jetzt konnte keine natürliche Quelle für TFA identifiziert werden. Verschiedene anthropogene Stoffe wie die Anästhetika Isofluran ($\text{CF}_3\text{CHClOCHF}_2$) und Halothan (CF_3CHClBr) oder die FCKW-Ersatzstoffe HFC-134a ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$), HCFC-123 (CF_3CHCl_2) und HCFC-124 (CF_3CHFCl) oder das aus der Verbrennung von perfluorierten Polymeren stammende Hexafluorpropen ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$), werden zwar zu einem bestimmten Anteil in der Atmosphäre zu TFA

abgebaut, wenn sie emittiert werden, die Menge dieser industriellen Quellen ist jedoch um einige Größenordnungen zu klein, um die in der Umwelt gefundenen TFA-Gehalte zu erklären [Klein 1997; Kotamarthi 1998; Tang 1998; Kim 2000; Mashino 2000]. Direkte TFA- und CDFA-Freisetzung wurde bei der Thermolyse von Fluorpolymeren nachgewiesen [Ellis 2001]. Es wurden die Quellstärken möglicher anderer Prozesse, bei denen TFA freigesetzt werden könnte, wie z.B. aus der Aluminiumproduktion mit global maximal 5 t/a und aus dem atmosphärischem Abbau verschiedener flüchtiger fluorierter Verbindungen wie HCFC-123 mit einer maximalen globalen TFA-Freisetzung von 2000 t/a und von 870 t/a aus dem Anästhetikum Halothan, abgeschätzt [Klein 1997]. Als eine weitere mögliche Quelle von TFA wurde die Verwitterung von Fluorit, Granit und anderer Gesteine vorgeschlagen, in denen kurzkettige fluororganische Verbindungen nachgewiesen wurden [Harnisch 2000]. Außerdem wurden vorindustrielle TFA-Quellen wie z.B. Vulkanaktivitäten vorgeschlagen [Von Sydow 2000]. Die wässrige Photolyse von organischen Verbindungen, die eine Trifluormethyl-Gruppe besitzen, wurde als mögliche Quelle für TFA in der Umwelt nachgewiesen [Ellis 2000b].

1.1.1.2 Toxizität

TFA

Toxizitätstest mit Natrium-TFA ergaben bis zu einer Konzentration von 1200 mg/L keine Toxizitätseffekte bei Wasserflöhen (*Daphnia magna*) und Zebrafischen (*Danio rerio*). Eine 7-Tagesstudie an Wasserlinse (*Lemna gibba* G3) ergab eine "No-observed-effect-concentration" NOEC von 300 mg/L. Die Alge *Selenastrum capricornutum* hatte einen NOEC von 0,12 mg/L. Andere getestete Algen zeigten einen EC₅₀ (Konzentration mit 50% Toxizitäts-Wirkung) von über 100 mg/L. Die beobachtete Toxizität bei *S. capricornutum* könnte auf metabolische Defluorierung von TFA zu dem viel toxischeren MFA zurückzuführen sein oder auf einen Eingriff von TFA oder eines TFA-Metaboliten in den Zitronensäure-Zyklus dieser Alge. Auf der Basis dieser Untersuchungen wurde eine TFA-Konzentration von 0,1 mg/L als sicher für aquatische Ökosysteme angegeben [Berends 1999; Boutonnet 1999]. Studien zur Langzeitaufnahme von TFA bei Exposition von benthischen Mikroorganismen im Sediment von künstlichen Fließgewässern mit 2 bis 30 µg/L über einen Zeitraum von 2,5 Jahren, ergaben eine Aufnahme von TFA zwar nur auf

niedrigem Niveau ($220 \times 10^{-14} \mu\text{g TFA} \times \text{Zelle}^{-1} \times \text{Tag}^{-1}$), womit jedoch gezeigt wurde, dass TFA das Potential zur Aufnahme in die Nahrungskette besitzt [Bott 1999]. Inkubations-Experimente mit TFA an Zebrafisch-Embryos (*Danio rerio*) zeigten keinen physiologischen Schutz der Chorionen, TFA (1 g/L) verursachte einen geringen Anstieg der mikrosomalen Glutathion S-Transferase (GST) - Aktivität. Keine akut toxischen Effekte (48 h) wurden bei TFA-Konzentrationen bis zu 4 g/L beobachtet [Wiegand 2000].

MFA

MFA greift in den Zitronensäurezyklus der Atmungskette ein und ist damit akut toxisch. Zellvermehrungshemmtests mit der Alge *Scenedesmus quadricauda* ergaben einen NOEC-Wert von 55 $\mu\text{g/L}$ [Bringmann 1980].

1.1.2 Chlorierte Acetate

1.1.2.1 Vorkommen und Quellen

Die Konzentrationen der Chloracetate lagen in Luft bei 1100 pg/m^3 für MCA, 280 pg/m^3 für DCA und 50 pg/m^3 für TCA. Im Niederschlag wurden im Mittel Konzentrationen von 2600 ng/L für MCA, 830 ng/L für DCA und 270 ng/L für TCA bestimmt. In Flusswasser konnte MCA nicht nachgewiesen werden. DCA konnte nur in 50% der Flusswasser-Proben nachgewiesen werden, TCA in fast allen Oberflächenwasser-Proben im Bereich von 30 bis 140 ng/L . In Fichtennadelproben lagen die TCA-Gehalte bei 1 – 5 ng/g . Hohe Gehalte von bis zu 240 ng/L DCA bzw. bis zu 1500 ng/L TCA in der Elbe und dem Apies River (Südafrika) wurden auf industrielle Abwässer zurückgeführt. TCA im Niederschlag lies sich vollständig mit dem atmosphärischen Abbau von 1,1,1-Trichlorethan erklären. Die Quellen für die gefundenen DCA- und MCA-Konzentrationen konnten nicht aufgeklärt werden [Klein 1997]. Als mögliche Quelle für MCA wurde der Photoabbau des Herbizides Metolachlor [2-Chlor-N-(2+ethyl-6-methylphnyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-acetamid] und anderer Chloranilid-Herbizide nachgewiesen [Wilson 2000]. Die als Nebenprodukte bei der Trinkwasserchlorierung und dem Einsatz von Chlor-Desinfektionsmitteln entstehenden chlorierten Acetate werden bei Einleitung in Feuchtgebiete zu 67 bis 96% mikrobiell und photooxidativ abgebaut, allerdings können in geringen Ausmaß auch Chloracetate durch Vorläufersubstanzen

(längerkettige chlorierte Kohlenwasserstoffe) in Feuchtgebieten entstehen [Rostad 2000; Ellis 2001b]. Im gechlorten Wasser von Schwimmbädern in Katalonien wurden Chloracetate im unteren mg/L-Bereich gefunden. Im Flusswasser des Llobregat (Portugal), der durch Einleitungen von Textil-, Galvanik-, Färbereibetrieben stark verunreinigt ist, wurden TCA-Konzentrationen zwischen 4 und 300 µg/L gefunden [Loos 2001].

1.1.2.2 Toxizität

TCA

TCA wirkt wachstumshemmend auf Pflanzen und inhibitorisch auf die Wachssynthese der Epikutikula und wurde deswegen als Herbizid eingesetzt. TCA verursacht Chlorosen und Nekrosen, sowie beschleunigte Alterung [Frank 1991]. Die EC₅₀-Werte für Landpflanzen lagen zwischen 20 und 60 mg/L [Moore 1994]. Der LOEC („lowest-observed-effect-concentration“) von TCA bei *Somatochlora cingulata* lag bei 10 µg/L [OECD 1997].

DCA

Der EC₅₀-Wert von DCA im Wachstumstest von Bohnenzellkulturen lag bei 150 mg/L [Frank 1994]. Embryotoxische [Ward 2000] und spermatotoxische Effekte [Linder 1997] wurden bei DCA im mM - Bereich nachgewiesen.

MCA

MCA ist in der Wasserphase vollständig biologisch abbaubar und hochmobil im Boden. Es wurde deswegen als nicht persistent eingestuft. MCA-Konzentrationen, die im Umweltkompartiment Wasser gefunden wurden, erniedrigen den pH nicht zu für die Umwelt kritischen Bereichen. Bei neutralem pH besitzt MCA eine niedrige Toxizität für die Wasser-Fauna, stellt jedoch eine Gefahr für einzellige Algen dar. Die NOEC liegt bei etwa 5 µg/L. Der Lethalitätsgrenzwert für Landsäugetiere und Vögel wird auf etwa 75 mg/kg geschätzt [Joint Assessment 1999].

1.1.3 Bromierte Acetate

1.1.3.1 Vorkommen und Quellen

Bromacetate wurden in erhöhten Konzentration in der Luft an der Küste (290 pg/m³ MBA im Vergleich zu 120 pg/m³ in Bayreuth), sowie im Meerwasser (890 ng/L MBA in der Nordsee) und küstennahen Oberflächengewässern (50-120 ng/L MBA) gefunden, während in süddeutschen Flüssen keine bromierte Halogenacetate nachgewiesen werden konnten. Die Freisetzung von Bromverbindungen durch Meeresalgen wurde als mögliche Quelle angeführt [Klein 1997; Römpf 1999]. Als Nebenprodukte bei der Trinkwasserchlorierung in Anwesenheit von Bromid entstehen Bromacetate und gemischt bromierte-chlorierte Acetate [Chellam 2000; Sarrión 2000; Loos 2001].

1.1.3.2 Toxizität

MBA

Der EC₁₀ von MBA im Zellvermehrungstest mit der Alge *Scenedesmus subspicatus* wurde mit 40 µg/L ermittelt [Kühn 1990].

1.1.4 Analytische Methoden

Zur Spurenanalytik von Halogenacetaten in verschiedenen Umweltmatrizes wurden in neuester Zeit verschiedene Analysenverfahren entwickelt. Die Bestimmung von chlorierten, bromierten und gemischt chlorierten-bromierten Halogenacetaten in Trinkwasser wurde mittels Kapillar-Zonen-Elektrophorese und indirekter UV-Detektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion mit MTBE im µg/L-Bereich durchgeführt [Martinez 1998a]. Dieselbe Arbeitsgruppe erreichte die gleichen Nachweisgrenzen mit einer Anwendung von Festphasenextraktion der Halogenacetate aus Wasser mit Membranscheiben (Divinylbenzol mit quartärem Amin), In-situ-Derivatisierung zu Methylestern und anschließender Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC-MS) [Martinez 1998b].

Die Verwendung von O-(2,3,4,5,6-Pentafluorbenzyl)-Hydroxylamin (PFBHA) bei der sauren Veresterung der Halogenacetate mit Methanol und anschließender GC-MS- und GC-ECD-Analyse (Elektronen-Einfang-Detektion) ergab Nachweisgrenzen kleiner 1 µg/L [Xie 1998; Xie 2001].

Die Analysenmethode für TFA in Umwelt-Wasserproben nach Extraktion mittels Anionenaustauscher-Disk, In-situ-Derivatisierung zum Methylester und Dampfraum-Injektions-Gaschromatographie mit Elektroneneinfang-Detektion (Headspace-GC-ECD) erreichte eine Bestimmungsgrenze von 36 ng/L [Wujcik 1998]. Eine Ausweitung auf Pflanzermaterial und Boden erfuhr diese Methode, ohne Festphasen-Anreicherung, mit Headspace-GC-MS, wobei Nachweisgrenzen für TFA von 34 ng/g (Pflanzen-Trockengewicht), 0,2 ng/g für Boden und 6,5 ng/L für Wasser erreicht wurden [Cahill 1999].

Mittels Kapillar-Elektrophorese die mit Massenspektrometrie gekoppelt wurde, erhielt man für Brom- und Chloracetate Nachweisgrenzen zwischen 0,3 und 7 µg/L [Ahner 1999].

Eine weitere Bestimmungsmethode von chlorierten und bromierten Acetaten in Trinkwasser umfasst die In-situ-Derivatisierung zu Methylestern mit Dimethylsulfat im Rahmen einer Festphasen-Mikroextraktion (SPME) im Dampfraum. Die Detektion erfolgte nach gaschromatographischer Trennung mittels Ionenfallen-Massenspektrometrie. Es wurden Nachweisgrenzen zwischen 10 und 450 ng/L erreicht [Sarrión 2000].

Ebenfalls zur Bestimmung von neun Chlor- und Bromacetaten in Trinkwasser wurde eine Methode mit Ionenpaar-Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Elektrospray-Ionisation und Massenspektrometrie (LC-ESI-MS) entwickelt, die als Ionenpaarreagenzien die Di-*n*-butylamin, *N,N*-Dimethyl-*n*-butylamin und Tri-*n*-butylamin verwendete, wobei Ersteres das am besten geeignete bezüglich der chromatographischen Eigenschaften und Nachweisgrenze (24 bis 118 ng/L) war [Takino 2000]. Diese Methode mit Festphasen-Mikroextraktion und Triethylamin als Ionenpaarreagenz erreichte Nachweisgrenzen im oberen µg/L Bereich [Loos 2001]. Die Methode von Takino wurde weiterentwickelt und umfasste Ionenpaarchromatographie (mit Dibutylamin als Ionenpaarreagenz), gekoppelt mit

ESI und Tandemmassenspektrometrie (LC-ESI-MS/MS). Dabei wurde zusätzlich TFA bestimmt, die Nachweisgrenzen lagen im oberen ng/L Bereich [Gros 2002].

Die Bestimmung von neun chlorierten und bromierten Acetaten in Standardlösungen mittels der Kombination von Elektrospray-Ionisation, Hochfeld-asymmetrische Wellenform-Ionenmobilitätsspektrometrie und Massenspektrometrie (ESI-FAIMS-MS) erreichte Nachweisgrenzen zwischen 5 und 36 ppt [Ells 2000].

Eine Methode zur Bestimmung von fluorierten Acetaten in Umweltproben nach vorheriger Aufkonzentrierung der Proben, chromatographischer Trennung auf einem stark saurem Anionenaustauscher in Gegenwart einer starken Base und Detektion mittels ^{19}F -NMR ergab Nachweisgrenzen von 84 ng/L für MFA, 66 ng/L für DFA, 16 ng/L für TFA und 42 ng/L für CDFA [Ellis 2000a].

1.2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es, den Datensatz an Halogenacetat-Konzentrationen bezüglich Vorkommen und Verteilung in den Umweltkompartimenten Niederschlag, Oberflächenwasser und Koniferennadeln zu erweitern, um damit eine sichere Datenbasis für eine Bilanzierung der Halogenacetate am Beispiel von TFA in Bayern zu erlangen.

Über einem Zeitraum von bis zu 22 Monaten sollten zeitliche Tendenzen und die geographisch-topographische Variabilität von TFA-Gehalten ermittelt werden.

Anhand der Analyse von Tiefseewasserproben sollte außerdem geklärt werden, inwieweit TFA eine neuzeitliche, Menschen gemachte Chemikalie ist, oder ob biologische oder geologische Quellen in Betracht gezogen werden müssen.

Zur Identifizierung bisher noch unbekannter Emittenten von TFA, sollten im Ballungsraum Nürnberg / Fürth / Erlangen durch Probenahme in einem Raster von 8 x 8 km des bayerischen Umwelt-Messnetzes Hinweise erhalten werden, ob lokale oder regionale Quellen zu erhöhten TFA-Werten beitragen können.

Die bisher durchgeführte Aufarbeitungs-Methode wurde optimiert und an die komplexe Matrix von Bodenproben angepasst wurde.

2. Experimenteller Teil

2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften der Halogenacetate

Halogenierte Essigsäuren (HAAs) sind farblose Feststoffe oder Flüssigkeiten mit essigsauerem Geruch. Sie sind sehr gut wasserlöslich und liegen aufgrund ihrer niedrigen Säuredissoziationskonstanten (pK_a) in der Umwelt überwiegend als Anionen (Acetate) vor. In *Tab. 1* sind die chemischen und physikalischen Parameter der untersuchten Halogenessigsäuren aufgeführt [Rappoport 1976; Kanakidou 1995; Bowden 1996; Klein 1997; Bowden 1998]. Eine Sonderstellung nimmt TFAA mit seinem niedrigsten Siedepunkt, dem im Vergleich extrem hohem Dampfdruck und dem niedrigsten pK_a unter den aufgeführten Halogenacetaten ein.

Tab. 1: Stoffeigenschaften von Halogenessigsäuren

Substanz	CAS-Nr.	Mol- masse [g/mol]	Siede- punkt [°C]	Dampf- druck (25°C) [Pa]	pK_a	ln(Henry- konstante) ln[mol/kg/atm]	lg K_{ow}
MFAA	144-49-0	78,0	165			11,3 ± 0,2	-0,06
DFAA	381-73-7	96,0	134	27		10,32 ± 0,10	
TFAA	56-05-1	114,0	72	11680	0,47	11,61	-4,1
CDFAA	76-04-0	130,5	122			10,11 ± 0,12	
MCAA	79-11-8	94,5	189	8,7	2,86	11,59 ± 0,14	0,22
DCAA	79-43-6	128,9	192	25	1,26	11,69 ± 0,11	
TCAA	76-03-9	163,4	198	0,1	0,55	9,10	-0,27
MBAA	79-08-3	138,9	208	12	2,9	11,94 ± 0,21	
DBAA	631-64-1	217,8	234			12,33 ± 0,29	

2.2 Probenahme

2.2.1 Probenahmeorte

2.2.1.1 Halogenacetate in Fichtennadeln im bayerischen Standortfichtenmessnetz

Die Grundlage für die Auswahl der Standorte der LfU-Fichtenbeprobung 1997/98 bildete das Messnetz des LfU zu immissionsökologischen Untersuchungen („Standortfichtenmessnetz“). Insgesamt wurden 70 Proben von 26 verschiedenen Standorten des Messnetzes für die Untersuchung verwendet. Bei der Probenahme wurden neben den Standorten des „Fichtenmessnetzes“ auch „Dauerbeobachtungsstationen“ (DBS) berücksichtigt.

Während sich die meisten Standorte im wesentlichen als „Hintergrundstandorte“ charakterisieren ließen, lagen einige Probenahmepunkte in den Randzonen industrieller Ballungsräume.

Die Proben stammten aus den Probenahmekampagnen Herbst 1997 und Frühjahr 1998 (*Abb. 1*). Insgesamt wurden 26 Standorte beprobt, darunter auch die Dauerbeobachtungsstationen DBS 1, 2, 3, 5 und 6. Neben Aussagen zur Flächenbelastung bot sich hiermit die Möglichkeit, Hinweise zu zeitlichen Konzentrations-Änderungen an gleichen Standorten zu erhalten.

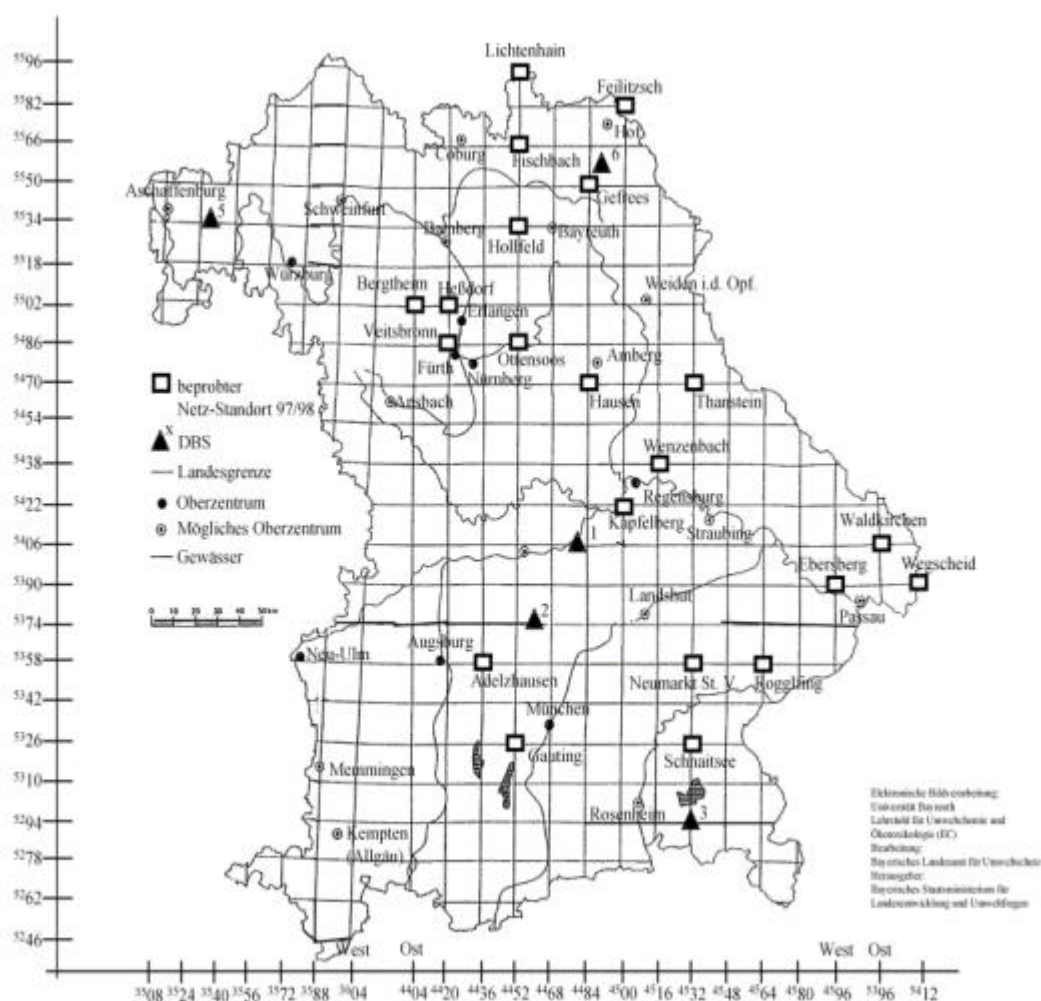


Abb. 1: Probenahmestellen des LfU 1997/98.

2.2.1.2 Umweltchemische Bilanzierung von TFA

Zur umweltchemischen Bilanzierung von TFA wurden die Kompartimente Oberflächenwasser (Flüsse, Seen) und Fichtennadeln als Probenart gewählt. So sollten anhand der TFA-Gehalte in den Ober- und Unterläufen der wichtigsten Flüsse Bayerns (Donau, Main, Lech, Isar, Inn) die durch Flusswasser importierten und exportierten Mengen an TFA bestimmt werden. Die TFA-Gehalte verschiedener Seen (Altmühlsee, Bodensee, Starnberger See, Chiemsee) sollten zusätzliche Informationen zur Bilanzierung liefern. Die beobachtete Akkumulationsfähigkeit von TFA in Fichtennadeln sollte mögliche standortspezifische Unterschiede aufzeigen.

Zur Ermittlung repräsentativer Konzentrationen von TFA in den relevanten Umweltkompartimenten Bayerns wurden 16 Probenahmepunkte ausgewählt, die hinsichtlich ihrer verschiedenen Standorteigenschaften (geographisch, meteorologisch, klimatisch und vermuteter Quellennähe) als repräsentativ für die bayerische Landschaftsstruktur angesehen werden konnten. So wurden Standorte mit relativ hohem (8-10 °C) und relativ niedrigem (6-7 °C) Tagesmittel der Lufttemperatur ausgewählt (*Abb. 2*), da die Transpirationsrate, die die Akkumulation von TFA in Fichtennadeln beeinflusst, von der Außentemperatur abhängig ist. Außerdem wurden Standorte mit großen (1100-1300 mm) und kleinen (550-650 mm) Niederschlagssummen ausgewählt (*Abb. 3*), um einen Einfluss Niederschlagsmenge auf die TFA-Konzentrationen ableiten zu können. Die Anzahl der Nebeltage im Jahr sollte als ein zusätzliches Kriterium zur Auswahl der Standorte dienen, da das „Auskämmen“ von im Nebel enthaltenen hohen TFA-Konzentrationen einen Einfluss auf die TFA-Gehalte in den Fichtennadeln haben kann (*Abb. 4*).

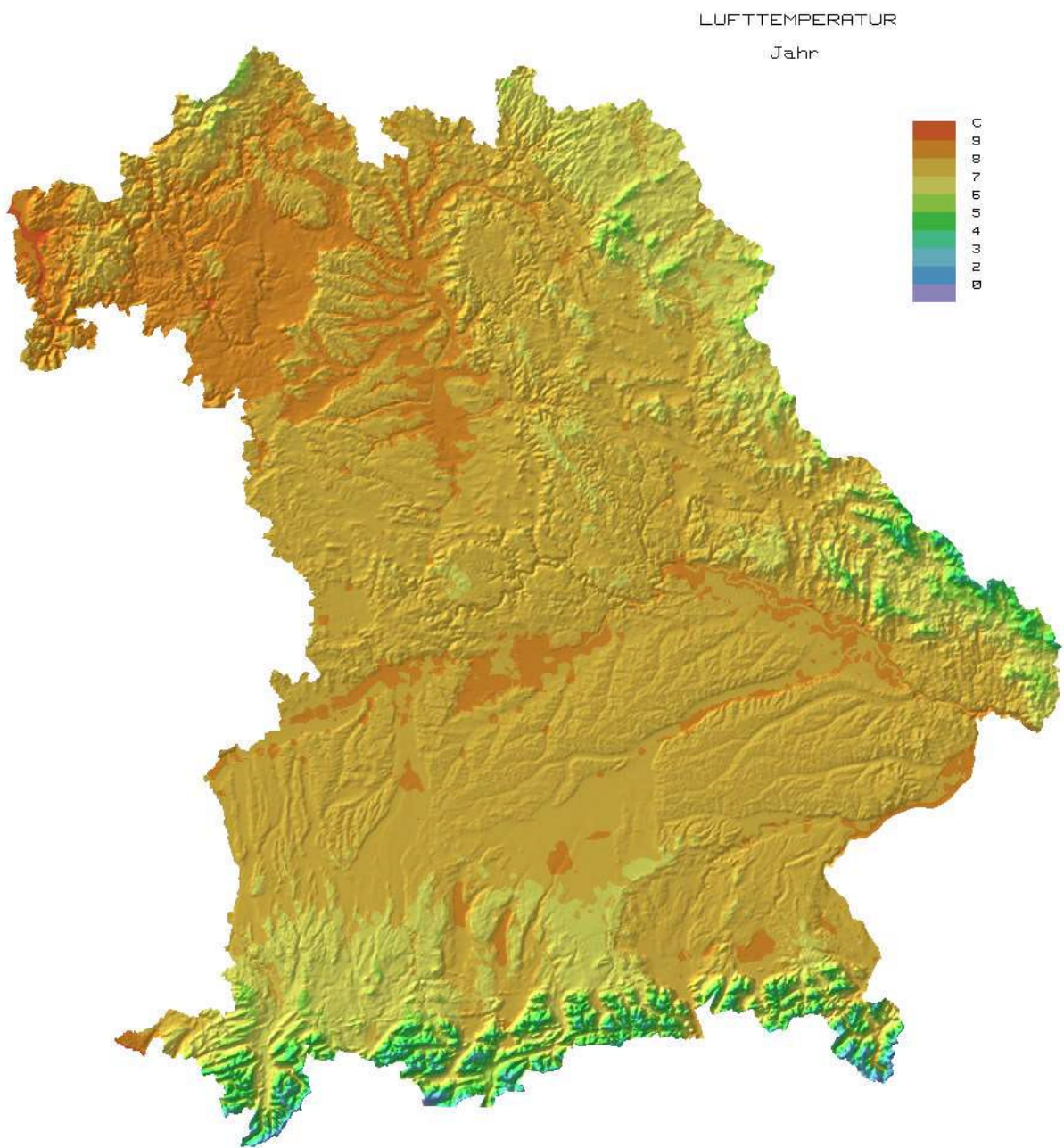


Abb. 2: Tagesmittel der Lufttemperatur [Bayer. Klimaforschungsverbund 1996]

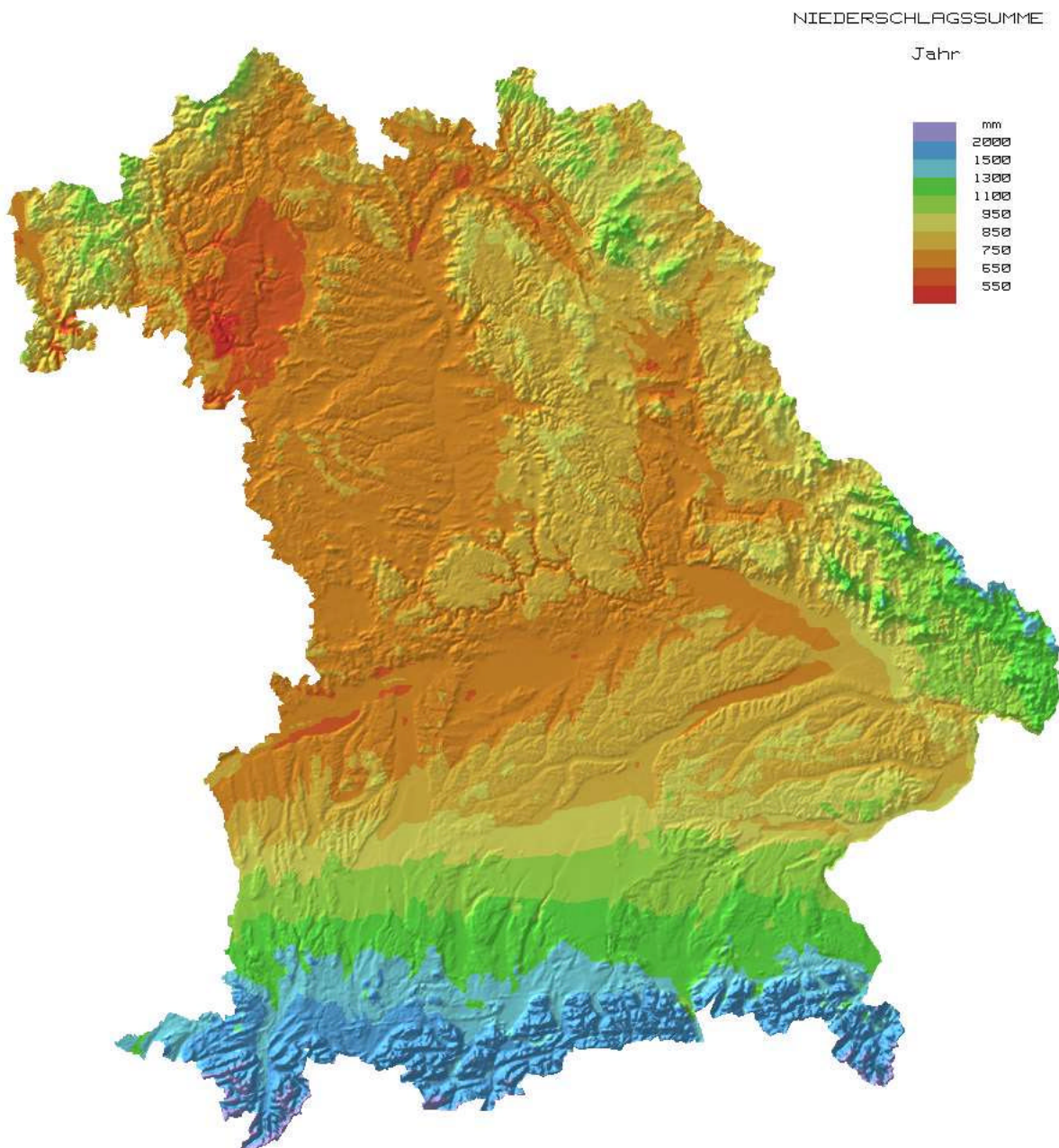


Abb. 3: Niederschlagssumme im Jahr [Bayer. Klimaforschungsverbund 1996]

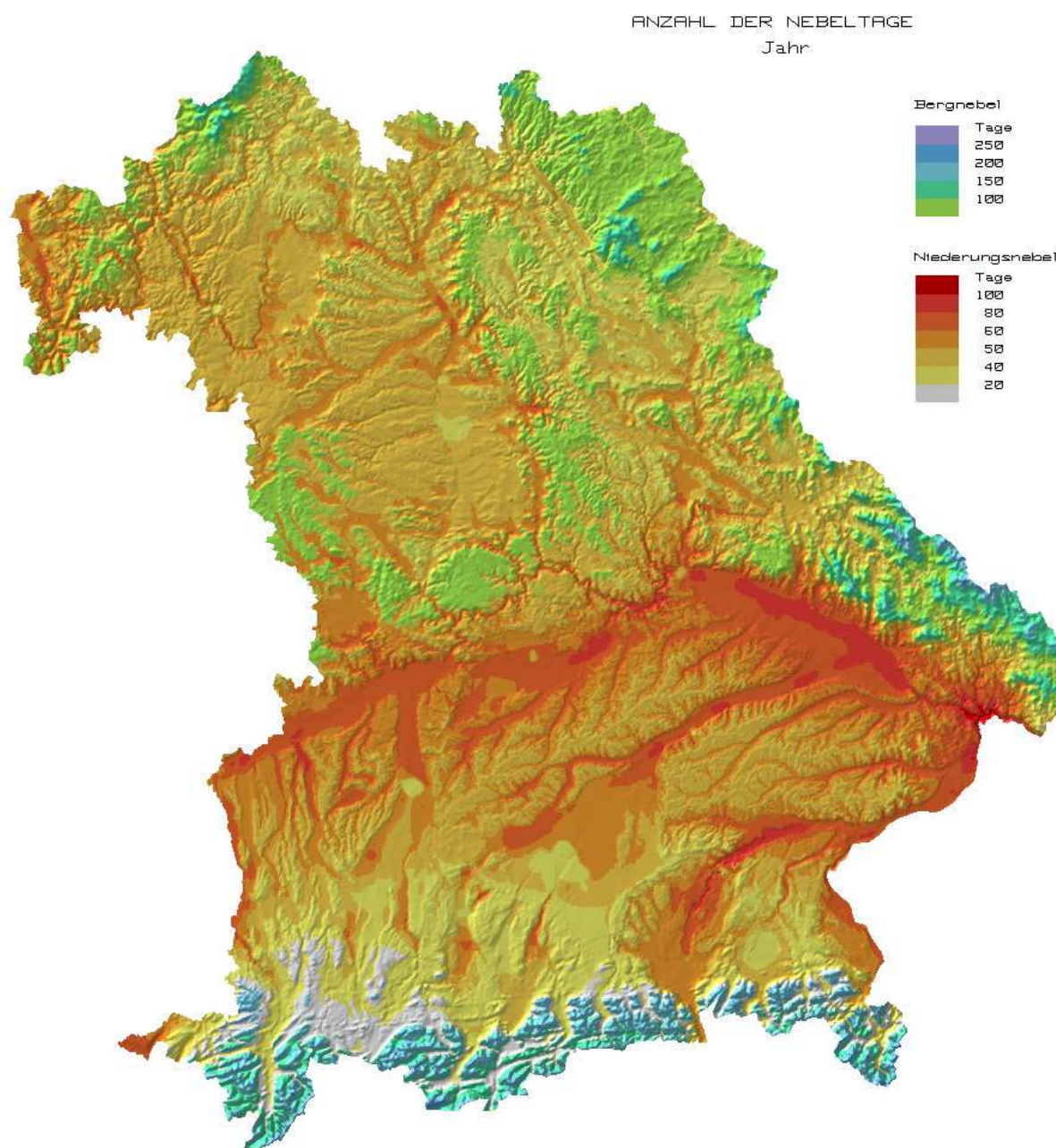


Abb. 4: Anzahl der Nebeltage im Jahr [Bayer. Klimaforschungsverbund 1996].

Nach einer in der ersten Juliwoche 1998 durchgeführten Testfahrt zur genauen Bestimmung der lokalen Gegebenheiten wurden folgende Standorte festgelegt (Tab.2 und 3; Abb.5).

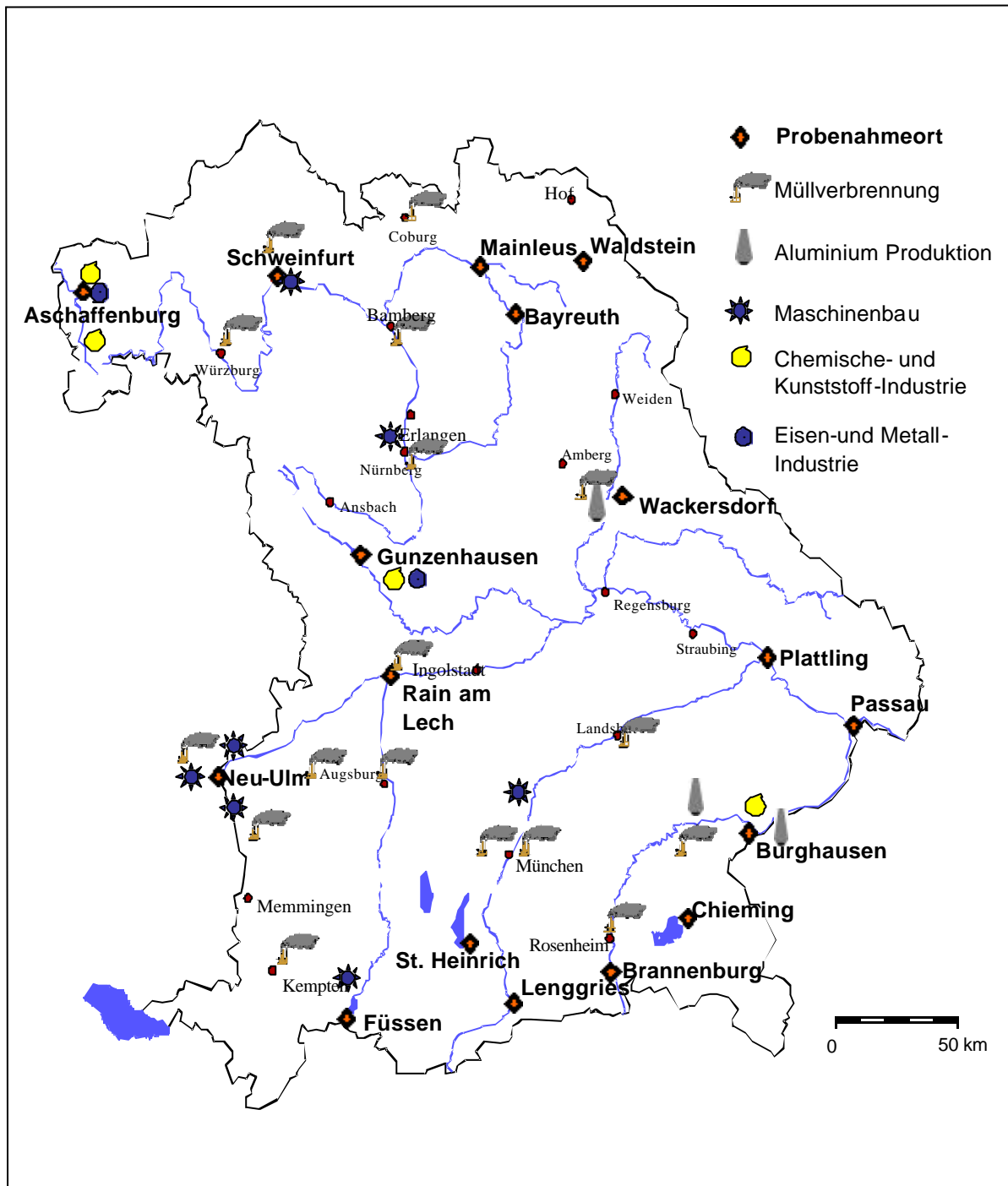


Abb. 5: Probenahmestellen in Bayern 1998/99

Tab. 2: Beschreibung der Probenahmeorte 1998/99 in Bayern

Aschaffenburg	hohes Tagesmittel der Lufttemperatur (9-10°C); geringe Niederschlagssumme im Jahr (715 mm); große Anzahl an Nebeltagen im Jahr (>80 Tage);	Mainufer, in der Nähe von Kläranlage und Schrebergärten am Ostrand der Stadt. Nähe zu Industriestandorten von Chemie und Eisen- und Metallindustrie
Schweinfurt	Tagesmittel der Lufttemperatur 8-9°C; geringe Niederschlagssumme (550-650 mm); 50-60 Tage Niederungsnebel	Mainufer, südlich von FAG Kugelfischer
Gunzenhausen	Tagesmittel der Lufttemperatur 7-8°C; geringe Niederschlagssumme (650-750 mm); große Anzahl an Nebeltagen im Jahr (60-80 Tage);	ländlich, Altmühlsee, Felder, im Osten chemische Industrie und Metallverarbeitung
Rain am Lech	Tagesmittel der Lufttemperatur 8-9°C; geringe Niederschlagssumme (650-750 mm); große Anzahl an Nebeltagen im Jahr (>100 Tage);	Lechufer, Wasserkraftwerk, Waldgebiet
Neu-Ulm	Tagesmittel der Lufttemperatur 8-9°C; geringe Niederschlagssumme (750 mm); große Anzahl an Nebeltagen im Jahr (>100 Tage);	Donauufer, im Norden, Westen und Süden Maschinenbau
Füssen	Tagesmittel der Lufttemperatur 5-6°C; hohe Niederschlagssumme (1365 mm); große Anzahl an Bergnebeltagen im Jahr (150-200 Tage);	kurz vor dem Lechfall
St. Heinrich	Tagesmittel der Lufttemperatur 8-9°C; hohe Niederschlagssumme (1100-1300 mm); geringe Anzahl an Nebeltagen im Jahr (40-50 Tage);	neben Starnberger See
Lenggries	Tagesmittel der Lufttemperatur 6-7°C; hohe Niederschlagssumme (1300 mm); geringe Anzahl an Nebeltagen im Jahr (40-50 Tage);	Isarufer
Brannenburg	Tagesmittel der Lufttemperatur 7-8°C; hohe Niederschlagssumme (1100-1300 mm); geringe Anzahl an Nebeltagen im Jahr (50-60 Tage);	Innufer
Chieming	Tagesmittel der Lufttemperatur 8-9°C; hohe Niederschlagssumme (1100-1300 mm); geringe Anzahl an Nebeltagen im Jahr (50-60 Tage);	Nähe Chiemsee (nordöstlich)
Burghausen	Tagesmittel der Lufttemperatur 7-8°C; Niederschlagssumme (850-950 mm); hohe Anzahl an Nebeltagen im Jahr (60-80 Tage);	Aluminiumverhüttung im Nordwesten und im Osten; im Norden chemische Industrie (Wacker)
Passau	Tagesmittel der Lufttemperatur 7-8°C; niedrige Niederschlagssumme (775 mm); hohe Anzahl an Nebeltagen im Jahr (>100 Tage);	Wohngebiet im Nordwesten Passaus
Plattling	Tagesmittel der Lufttemperatur 7-8°C; Niederschlagssumme (750-850 mm); hohe Anzahl an Nebeltagen im Jahr (>100 Tage);	Isarauenwald
Wackersdorf	Tagesmittel der Lufttemperatur 7-8°C; geringe Niederschlagssumme (650-750 mm); geringe Anzahl an Nebeltagen im Jahr (50-60 Tage);	im Westen Müllbrennung und Aluminiumverhüttung
Mainleus	Tagesmittel der Lufttemperatur 7-8°C; geringe Niederschlagssumme (550-650 mm); geringe Anzahl an Nebeltagen im Jahr (40-50 Tage);	ländlich
Waldstein	Tagesmittel der Lufttemperatur 6-7°C; hohe Niederschlagssumme (850-1100 mm); hohe Anzahl an Bergnebeltagen im Jahr (100-150 Tage);	Hintergrundstandort, im Wald

Tab. 3: Lage der Probenahmeorte (Rechtswert-Hochwert RW-HW) und Probenart 1998/99 in Bayern

1.Tag:

Lagebezeichnung	RW-HW	Probenart
Start: Bayreuth		
Aschaffenburg	3508500-5537960	Main-Wasser, Fichtennadeln
Schweinfurt	3587700-5545080	Main-Wasser, Fichtennadeln
Altmühlsee	4406420-5444040	Altmühlsee-Wasser, Fichtennadeln
Rain a. Lech	4418840-5395600	Lech-Wasser, Fichtennadeln
Neu-Ulm	3572000-5362000	Donauwasser, Fichtennadeln

2.Tag:

Lagebezeichnung	RW-HW	Probenart
Füssen	4401020-5270120	Lech-Wasser, Fichtennadeln
St.Heinrich	4450220-5299440	Starnberger See-Wasser, Fichtennadeln
Lenggries	4466920-5282220	Isar-Wasser, Fichtennadeln
Brannenburg	4510400-5289020	Inn-Wasser, Fichtennadeln
Chieming	4540000-5305140	Chiemsee-Wasser, Fichtennadeln
Burghausen	4560720-5338840	Fichtennadeln (vermutete Quellennähe)

3.Tag:

Lagebezeichnung	RW-HW	Probenart
Passau	5409600-5382760	Donau-Wasser
Passau	5407960-5382520	Inn-Wasser
Passau	5404400-5383200	Fichtennadeln
Plattling	4568240-5405480	Isar-Wasser, Fichtennadeln
Wackersdorf	4512760-5463720	Fichtennadeln (vermutete Quellennähe)

4.Tag:

Lagebezeichnung	RW-HW	Probenart
Mainleus	4455180-5552660	Main-Wasser, Fichtennadeln
Waldstein	4490600-5556231	Nebel, Regenwasser

Diese Probenahme-Tour wurde zur Ermittlung jahreszeitlicher Unterschiede ab Juli 1998 bis Juli 1999 vierteljährlich durchgeführt (7.-10. Juli 98, 6.-9. Oktober 98, 12.-15. Januar 99, 6.-9. April 99 und 13.-16. Juli 99).

Optional wurden an den Probenahme-Stellen Regenwasserproben genommen, wenn es zur Zeit der Probenahme Niederschläge gab (Dachabfluss). Die Probenahme im Januar 1999 ermöglichte die Beprobung frisch gefallenen Schnees an allen Standorten außer in Brannenburg.

2.2.1.3 Ermittlung von lokalen Quellen im Ballungsraum Nürnberg

Im Jahr 1996 wurden gesammelte Fichtennadeln auf deren Halogenacetat-Gehalte analysiert [LFU 1997]. In dieser Studie hatte sich angedeutet, dass eine erhöhte TFA-Belastung im Umfeld größerer Städte und Ballungszentren vorliegt, was auch durch die Ergebnisse der nachfolgenden Studie 1998 (Phase II) erhärtet wurde [LFU 1999].

Diese Ergebnisse deuteten auf TFA-Quellen in Ballungszentren hin. Deshalb sollten im Raum Nürnberg/Fürth/Erlangen (N/Fü/Er) durch Probenahme in einem Raster von 8 x 8 km, des bayerischen Umwelt-Messnetzes, Hinweise erhalten werden, ob lokale oder regionale Quellen zu erhöhten TFA-Werten beitragen können.

Frisch gefallener Schnee wurde innerhalb eines Tages im Dezember 1998 an 25 Messpunkten gesammelt. Diese nahezu zeitgleiche Beprobung sollte in Korrelation mit der aktuellen Windrichtung (West) die Lokalisation von vermuteten lokalen TFA-Emittenten eingrenzen (Abb. 6).

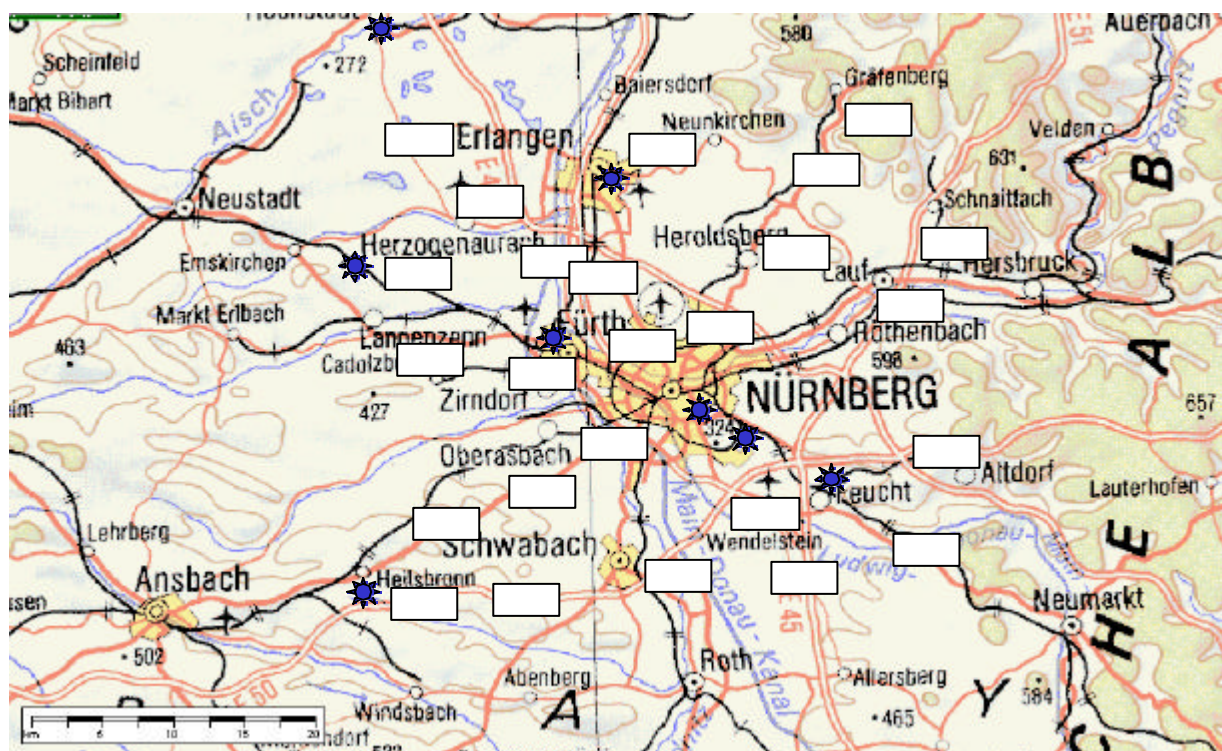


Abb. 6: Probennahmepunkte  und Maschinenbaubetriebe  im Raum N/Fü/Er.

2.2.1.4 Kiefernbeobachtung in Finnland

Im September 1999 wurden in Finnland 32 Kiefernadel-Proben gesammelt. Die Proben stammen aus dem Kiefernstandort-Messnetz (Bezeichnung: ICP), Sevetijarti, Sodankyla, Pallas, Pihtipudas und Hietaperä (H.).

2.2.1.5 Koniferenbeobachtung in der Schweiz

Im September und Oktober 1999 wurden 45 Koniferennadel-Proben an 9 Standorten der langfristigen Beobachtungsflächen (LFW) in der Schweiz von der Eidgenössischen Forschungsanstalt WSL (Birmensdorf) gesammelt. Jeweils 5 Proben stammten aus Bettlachstock (Tanne 29.9.99), Vordemwald (Tanne 29.9.99), Alptal (Fichte 30.9.99), Chironico (Fichte 5.10.99), Beatenberg (Fichte 7.10.99), Visp (Waldföhre 11.10.99), Lens (Waldföhre 11.10.99), Nationalpark (Bergföhre 18.10.99) und Celerina (Arve 18.10.99) (Abb. 7 und Tab. 4).



Abb. 7: Langfristige Beobachtungsflächen in der Schweiz (Quelle: Andri Baltensweiler).

Tab. 4: Standortscharakteristika der Probenahmestellen in der Schweiz (Quelle: WSL).

Probenahmeort	Höhenlage	mittlere Jahrestemperatur	mittlere Niederschlagshöhe
	[m. ü. M.]	[°C]	[mm]
Alptal	1149-1170	5,3	2129
Beatenberg	1490-1532	4,7	1725
Bettlachstock	1101-1196	6,0	1454
Celerina	1846-1896	0,7	816
Chironico	1342-1387	5,8	1819
Lens	1033-1093	8,0	954
Nationalpark	1890-1907	0,9	895
Visp	657-733	8,8	615
Vordemwald	473-487	8,4	1106

2.2.1.6 Meerwasserbeprobung im Mittelatlantik

Während der Fahrt des NOAA-Forschungsschiffes *Ronald H. Brown* im Mittelatlantik von Las Palmas de Gran Canaria (Kanarische Inseln, Spanien) nach Miami (Florida, USA) wurden am 29. und 30. Januar 1998 bei 24 N 28 W in 8 verschiedenen Tiefen von 0 bis 4150 m Meerwasserproben gesammelt (Abb. 8).

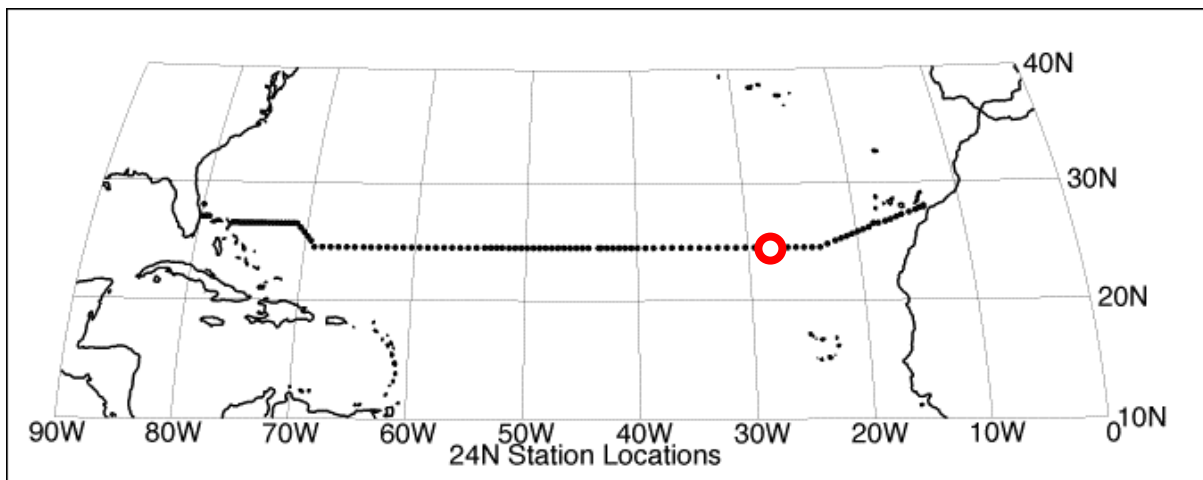


Abb. 8: Probenahmefahrt des NOAA-Forschungsschiffes im Mittelatlantik.

2.2.1.7 Meerwasserbeprobung im Antarktischen Ozean

Während der Fahrt des russischen Forschungsschiffes *Yuzhmorgeologiya* im Antarktischen Ozean wurde in der Nähe von *Elephant Island* am 19. und 25. Januar 1998 bei 62 S 56 W, am 23. Januar 1999 bei 60,5 S 57.5 W und am 26. Januar 1999 bei 60,25 S 54,5 W in 9 verschiedenen Tiefen von 0 bis 2000 m Meerwasserproben gesammelt (Abb. 9).



Abb. 9: Probenahmestelle im Antarktischen Ozean.

2.2.1.8 Meerwasserprobenahme im Mittelmeer

An der Mittelmeerküste vor Milos (Griechenland) wurden 2001 von der Arbeitsgruppe von Prof. Schöler (Universität Heidelberg) 21 Meerwasser-Proben in unmittelbarer Nähe zu hydrothermalen Quellen genommen.

2.2.1.9 Bodenprobenahme in Kanada

Dr. Scott vom *National Water Research Centre, Burlington* sandte im Jahr 2000 vier verschiedene Bodenproben aus Kanada, bezeichnet mit: Wainfleetbog (dunkelbraun, torfig, humusreich), Grimsby (mittelbraun, lehmig), Bracebridge (mittelbraun, lehmig) und Labrador (gelb, sandig).

2.2.2 Durchführung der Probenahme

2.2.2.1 Oberflächenwasser-Proben

Wasserproben aus Flüssen und Seen wurden in neuen 500 mL Polypropylen (PP)-Weithalsflaschen mit PP-Schraubdeckelverschlüssen ($\varnothing = 7,3$ cm; $h = 16,8$ cm, Laborcenter, Nürnberg) gesammelt, die zuvor mit 1 N NaOH, demineralisiertem Wasser, 1 N H_2SO_4 und demineralisiertem Wasser gespült wurden. Die Flaschen wurden am Probenahmeort 3mal mit dem Probewasser gespült und dann bis auf ein Rest-Luftvolumen von 10 mL befüllt. Die Wasserentnahme erfolgte ca. 20 cm unterhalb der Wasseroberfläche vom Ufer aus, mit einer 2 m langen Probenahmeverrichtung (Eigenbau aus Edelstahlstange mit justierbarer Metall-Halterung für PP-Flasche). Am Altmühlsee und am Starnberger See wurde die Probenahme auf Stegen durchgeführt, die mehrere Meter in den See ragen. Die Probeflaschen wurden fest verschlossen und mit Datum und Probenahmeort beschriftet.

2.2.2.2 Regenwasser- und Schnee-Proben

Regenwasser wurde nur bei aktuellen Regenfällen während der Probenahmefahrt 1998/99 in Bayern als Dachablauf analog der Oberflächenwasser-Probenahme in den gleichen Gefäßen genommen. Die Beprobung des Regens über den Dachablauf ist wegen der sehr guten Wasserlöslichkeit der Halogenacetate, schon kurze Zeit nach Beginn eines mittelstarken Regens vertretbar, um eine Erhöhung der Regenwasser-Gehalte durch auf dem Dach deponierte Halogenacetate auszuschließen. Schnee-Proben wurden nur von frisch gefallenem Schnee während der Probenahmefahrt 1998/99 in Bayern in den gleichen PP-Flaschen wie die der wässrigen Proben gesammelt. Die Schnee-Probenahme erfolgte mit Polyethylen (PE)-Einmalhandschuhen, die Lagerung der Schnee-Proben erfolgte bis zur Ankunft der Proben an der Universität im ungeheizten Laderaum des Probenahme-Fahrzeuges, um das Tauen des Schnees zu verhindern.

2.2.2.3 Koniferennadel-Proben

Koniferennadel-Proben wurden sowohl selbst gesammelt, als auch von anderen Instituten bereitgestellt. Genaue Angaben zum Ablauf der Probenahme können nur von den selbst gesammelten Fichtennadel-Proben gemacht werden.

1998 / 1999: Bei Fichtennadeln wurden die Nadeljahrgänge von 1998 beprobt. Im Juli 1999 erfolgte die Beprobung der Nadeljahrgänge 1998 und 1999. Dazu wurden mit einer durch Aceton und VE-Wasser gereinigten Edelstahlklingen-Schere etwa 30 g der Nadeln von der Sonne abgewandten Nordseite des jeweiligen Baumes in einer Höhe von 1 – 2 m abgeschnitten und mit PE-Einmalhandschuhen in 1 L - PP-Tüten gegeben, die mit Gummiringen verschlossen wurden.

Herbst 1997 / Frühjahr 1998: Die Proben dieser beiden Probenahmezeiträume wurden als Mischproben (Beprobung von jeweils 3 Bäumen eines Standortes und Vereinigung zu einer Probe) desselben jüngsten Nadeljahrganges (jeweils 1997) genommen. Die Probenahme erfolgte durch Mitarbeiter des LfU.

Kiefernnadeln aus Finnland wurden im September 1999 in 50 mL Soda-Kalk-Gläsern mit Schraubkappen (PP-Dichtung) gesammelt. Die Nadeln stammten aus den Baumkronen der Kiefern. Die Probenahme erfolgte durch Prof. Frank.

Koniferennadeln von Kiefern und Fichten aus der Schweiz wurden von Mitarbeitern der Eidgenössischen Forschungsanstalt WSL (Birmensdorf) gesammelt und in Aluminium-Folie eingeschlagen.

2.2.2.4 Meerwasser-Proben

Meerwasser-Proben wurden mit *Niskin* – Probenehmern (*Abb. 10*) in einem Tiefenprofil von der Oberfläche bis zu 4150 m Tiefe gesammelt. Während der Probenahme-Kampagne von 1998 wurden die Wasser-Proben in neue 500 mL – Braunglasflaschen (Soda-Kalk-Glas; rechteckig; 7 x 7 cm; h = 18,6 cm; Laborcenter, Nürnberg), die zuvor mit 1N NaOH, demineralisiertem Wasser, 1N H₂SO₄ und

demineralisiertem Wasser gespült wurden. Die Flaschen wurden zuerst mit Meerwasser der jeweiligen Probe gespült und so befüllt, dass ein Rest-Luftvolumen von 10 mL in der Flasche verblieb und mit gasdichten PP-Dichtung-Schraubkappen verschlossen. Für jede Tiefe wurden drei Proben genommen. Während der Probenahme-Kampagne 1999 wurden neue (vorgespült wie 1998) zylindrische 500 mL – PP-Flaschen ($\varnothing = 7,3$ cm; $h = 16,8$ cm; Laborcenter, Nürnberg) verwendet. Die Probenahme erfolgte bei den mittelatlantischen Proben durch Dr. Bullister (NOAA/Pacific Marine Environmental Laboratory, Seattle, Washington), die der antarktischen Proben durch Dr. Holm-Hansen (University of California at San Diego, La Jolla, Kalifornien) .

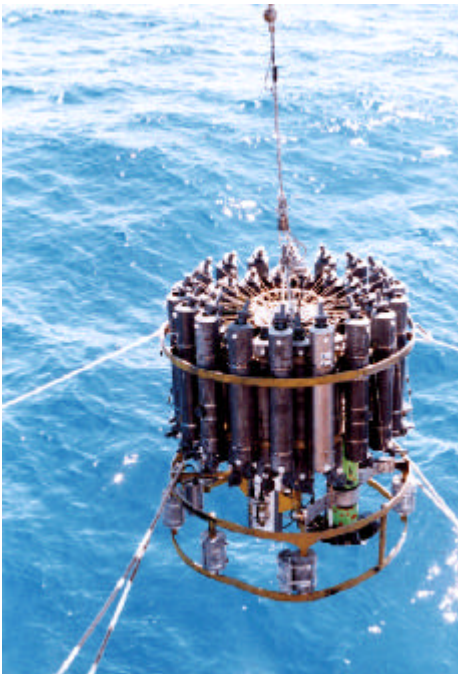


Abb. 10: Niskin Wasserprobenehmer

Im Jahr 2000 wurden von der Arbeitsgruppe Prof. Schöler (Universität Heidelberg) Meerwasserproben an der Mittelmeerküste vor Milos in unmittelbarer Nähe zu hydrothermalen Quellen unter Verwendung der oben genannten zylindrischen 500 mL – PP-Flaschen genommen.

2.2.2.5 Boden-Proben

Boden-Proben wurden von der Arbeitsgruppe Prof. Scott (National Water Research Institute in Burlington, Kanada) in zylindrischen 50 mL – PP-Schraubdeckelflaschen gesammelt.

2.2.3 Lagerung der Proben

Schnee, Fichtennadeln und Bodenproben wurden, nach Ankunft an der Universität, bei -20 °C bis zur Aufarbeitung gelagert. Wässrige Proben wurden bei 1 - 4 °C gelagert.

2.3 Analytische Aufarbeitung

Zur Quantifizierung von TFA, DFA, MFA und CDFA wurden Pentafluorpropionat (PFP) und ab 1999 zur Kontrolle zusätzlich Heptafluorbuttersäure (HFB) zur internen Standardisierung eingesetzt, da ab diesem Zeitpunkt PFP präoperativ in benachbarten Laboratorien verwendet wurde. TCA, DCA, MCA, DBA und MBA wurden mit dem internen Standard 2,2-Dichlorpropionat (2,2-DCP) quantifiziert.

2.3.1 Verwendete Chemikalien

Halogen-Carbonsäuren:

Als Standards wurden Na-PFP (>99%), HFB (>99%), Na-DCP (95%), DFA (>99,7%), CDFA (>97%), TCA (>99,5%), MCA (>99%), MBA (>98%) (alle Fluka Chemie, Buchs, Schweiz) und Na-TFA (98%), DCA (>99%), DBA (98%) (Sigma-Aldrich, Steinheim), außerdem Na-MFA (97%) (Merck, Darmstadt) verwendet.

Synthesechemikalien und Lösungsmittel:

Diethylether, über Natrium getrocknet und destilliert; Essigsäureethylester, p.a.; Ethanol absolut; Glycerin, p.a. (etwa 87 %) (alle Merck, Darmstadt). tert.-Butylmethylether, purum (>98%), über Natrium getrocknet und destilliert; Toluol-4-sulfonsäurehydrazid, purum (>98 %) (Fluka Chemie, Buchs, Schweiz). Aceton zur Rückstandsanalyse (99 %); 2,3,4,5,6- Pentafluoracetophenon (> 97 %) (Aldrich, Steinheim).

Anorganische Chemikalien:

Natriumchlorid, puriss. p.a. (>99,5 %); Natriumcarbonat wasserfrei, puriss. p.a. (>99,5 %); Schwefelsäure, puriss. p.a. (95-97 %) (Fluka Chemie, Buchs, Schweiz). Natrium (40 % Dispersion in Leichtöl) (Aldrich, Steinheim). Natriumazid, reinst (>99 %); Natriumsulfat wasserfrei, p.a.; Natriumhydroxid, p.a. (Merck, Darmstadt).

2.3.2 Einsatz von C¹³-markiertem internen Standard zur Quantifizierung

Die Verwendung von C¹³-Isotopen-markiertem TFA als internem Standard (massenspektrometrische Verdünnungsanalyse) gewährleistet zum einen in allen Aufarbeitungs- und Extraktionsschritten eine identische chemische Verhaltensweise von Analyt und internem Standard, zum anderen das gleiche gaschromatographische Retentionsverhalten und bei massenspektrometrischer Bestimmung identische Fragmentierung und relative Korrekturfaktoren.

Der von der Firma Campro Scientific (NL) gelieferte C¹³-Isotopen-markierte Standard enthielt nicht die angegebene >99 % - Reinheit, sondern war zu 21 % mit C¹²-TFA verunreinigt.

Aufgrund dieser Umstände wurden statt des C¹³-Isotopomers PFP und HFB als interne Standards verwendet. Retentionszeit, Fragmentierungsmuster und stoffspezifischer Korrekturfaktoren sind zwar ähnlich aber nicht identisch und müssen über relative Korrekturfaktoren und Kalibrierungen dem Analyten angepasst werden. Systematische Fehler können damit weitgehend ausgeschlossen werden.

2.3.3 Probenaufarbeitung

Da Fichtennadeln im Mittel um etwa Faktor 1000 höher belastet sind als Regen oder Oberflächenwasser, erfolgte die Probenaufarbeitung von wässrigen Proben räumlich getrennt von der Aufarbeitung der Boden- und Fichtennadelproben. Die Maßnahme war ausschlaggebend für die Minimierung der Blindwerte bei den niedriger belasteten, wässrigen Proben.

Die verwendeten Reagenzröhrchen sowie alle zur Probenaufarbeitung und Standardlagerung verwendeten Polypropylen-Gefäße wurden zur Erreichung möglichst geringer Blindwerte vor Verwendung mit Aceton, demin. Wasser, 1 N Natronlauge, demin. Wasser, 2 N Schwefelsäure, demin. Wasser und Aceton gespült. Die Gefäße wurden in einer Umluft-Reinstbank (ASW-UD 1320 TS (Umbau), Bleymehl, Jülich) getrocknet und verschlossen.

2.3.3.1 Extraktion der wässrigen Proben

Die Aufarbeitungsschritte wurden unter einer Umluft-Reinstbank durchgeführt. Oberflächenwasser-, Regen- und Schneeproben wurden auf Raumtemperatur (22 °C) gebracht. Drei Aliquote zu je 10 mL wurden mit einer justierbaren Pipette (Eppendorf-Vario) in 30-mL Polypropylen Reagenzröhrchen (25,5 x 92 mm, Nalgene, Rochester, NY, USA) mit Schraubdeckel überführt. Zu jedem Aliquot wurden 100 µL einer Lösung von 14,2 µg/L PFP und 13,6 µg/L HFB in vollentsalztem Wasser als interne Standards zugesetzt. Nach Zugabe von 2 g Natriumchlorid und Ansäuern auf pH 1 mit 350 µL konzentrierter (98 %) Schwefelsäure, wurde die Probe mit 1 mL tert.-Butyl-Methyl-Ether (MTBE) nach 1-minütigem Schütteln am Vortex-Schüttler (Vortex-Genie 2, Bender und Hobein AG, Zürich, Schweiz) extrahiert.

2.3.3.2 Extraktion der Fichtennadelproben

Etwa 4 g Fichtennadeln wurden mit ca. 100 mL flüssigem Stickstoff gefroren und in einer Schwingkugelmühle (MM 2000, Retsch, Haan) 2 min lang fein vermahlen. Anschließend wurden 3 Aliquote zu je 1 g Nadelpulver in einem Polypropylen-Stopfdeckel-Polystyrol-Reagenzröhrchen (14 x 100 mm, Laborcenter, Nürnberg) eingewogen (Analysenwaage 1712 MP8, Sartorius, Göttingen) und als interner Standard 100 µL einer wässrigen Lösung von 0,75 mg/L PFP, 0,77 mg/L HFB und 0,45 mg/L 2,2-DCP zugesetzt. Alle nachfolgenden Schritte, bei denen das Reagenzröhrchen geöffnet werden musste, wurden unter einer Umluft-Reinstbank durchgeführt. Die Extraktion der Halogencarbonsäuren erfolgte durch Zugabe von 5 mL deionisiertem Wasser, Schütteln am Vortex-Schüttler (ca. 5 s) und 10 min Durchmischung im Ultraschallbad (Sonorex Super RK 510 H, Bandelin, Berlin). Die Nadelmasse wurde für 10 min bei 3000 U/min abzentrifugiert (Universal, Hettich, Tuttlingen) und der wässrige Extrakt in ein neues 30-mL-Polypropylen-Reagenzröhrchen mit Schraubdeckel überführt. Nach Zugabe von 1 g Natriumchlorid und 230 µL konz. Schwefelsäure erfolgte die Extraktion mit 1 mL t-Butylmethylether unter Schütteln am Vortex-Schüttler (1 min).

2.3.3.3 Extraktion der Bodenproben

Gefriertrocknung:

10 g Boden (feldfrisch) wurde mit ca. 10 - 20 mL wässriger Na₂CO₃-Lösung (0,5 %) in einer 250 mL PP-Flasche aufgeschlämmt, so dass pH 9 erreicht wurde. Die PP-Flasche wurde an einem Rotationsverdampfermotor (RE 121, Büchi, Flawil, Schweiz) befestigt, damit sich der aufgeschlämmte Boden gleichmäßig an der Flascheninnenwand verteilen konnte, anschließend unter Drehen in ein Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff abgesenkt und innerhalb einer Minute eingefroren. Die gefrorene Probe wurde in einem Exsikkator gestellt und an die Gefriertrocknung (Modulyo, Edwards, Crawley, Sussex, England) angeschlossen. Die über Nacht gefriergetrocknete Probe wurde aus der PP-Flasche entnommen und mit einer Schwingkugelmühle eine Minute fein gemahlen. Die Aufbewahrung des getrockneten Bodenpulvers erfolgte in PP-Zentrifugenröhrchen.

Auslaugen des Bodens:

Anschließend wurden 3 Aliquote zu je 1 g Bodempulver in einem 30-mL Schraubdeckel-PP-Zentrifugenröhrchen (28 x 115 mm, Nalgene, Rochester, NY, USA) eingewogen und als interner Standard 50 µL einer wässrigen Lösung von 0,75 mg/L PFP, 0,77 mg/L HFB und 0,45 mg/L 2,2-DCP zugesetzt, mit 5 mL einer 0,5 %-igen Na_2CO_3 -Lösung aufgeschwemmt, eine Minute mit dem Vortex geschüttelt, 10 min in ein Ultraschallbad gestellt und 10 min in einem Horizontalschüttler (KS 10, Edmund Bühler, Tübingen) bei 350 min^{-1} durchmischt; danach 12 min mit 14.000 UPM bei 15°C zentrifugiert (Avanti J-25, Beckman Instruments, Palo Alto, Kalifornien). Der wässrige Überstand wurde in ein neues PP-Zentrifugenröhrchen überführt. Der in dieser Weise extrahierte Boden wurde ein zweites Mal mit 5 mL Na_2CO_3 -Lösung unter analoger Durchführung der Ultraschallbehandlung, der beiden Schüttelvorgänge und der Zentrifugation basisch extrahiert.

Probenaufreinigung:

Die beide Überstände wurden vereinigt, mit 1 molarer H_2SO_4 auf pH 5-6 eingestellt, mit 2 mL MTBE eine Minute lang geschüttelt (Vortex) und bei 14000 UPM und 15°C 12 min lang zentrifugiert. Die Etherphase wurde verworfen und dieser Extraktionsvorgang zwei- bis dreimal wiederholt, bis die Etherphase klar und farblos blieb.

Ether-Extraktion der Halogenacetate:

Die bei pH 5-6 vorextrahierte wässrige Phase wurde mit 1 g NaCl versetzt und mit 100 µL konzentrierter H_2SO_4 auf pH 1 gebracht. Mit 1 mL MTBE wurde unter einminütigem Schütteln (Vortex) extrahiert und zur Phasentrennung mit 14000 UPM bei 15°C 12 min lang zentrifugiert.

2.3.4 Derivatisierung der halogenierten Carbonsäuren im Ether-Extrakt

Der Ether-Extrakt wurde mit einer Pasteurpipette in eine silylierte 1-mL Bördelrand-GC-Ampulle (7 x 40 mm, Chromacol, Trumbull, CT, USA) überführt und 8 µL einer Verdünnung von 40 µL Pentafluorphenyldiazoethan (eigene Synthese [Meese 1985]) in 0,5 mL t-Butylmethylether zur Derivatisierung zugegeben. Nach dem Stehen lassen über Nacht bei Raumtemperatur wurde zur Trocknung und Entfernung wasserlöslicher, stark polarer Bestandteile eine Spatelspitze wasserfreies Natriumsulfat zugegeben. Nach Schütteln der GC-Ampullen am Vortex-Schüttler wurden die Halogenacetate als 1-(Pentafluorphenyl)-ethylester mittels GC/NCIMS bestimmt.

2.4 Quantitative Bestimmung

2.4.1 Gaschromatographie / Massenspektrometrie

Die Analyse der Proben erfolgte an einem Gaschromatographen (HP 5890 II, Hewlett Packard, Waldbronn), der mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (HP 5989 A, MS-Engine) gekoppelt ist. Das Gerät ist mit einem Autoinjektor (Modell 200 S, Fisons Instruments, Mainz) ausgestattet. Aliquote der derivatisierten Proben von 1,0 μL wurden „on column“ in den Gaschromatographen injiziert und die Halogencarbonsäureester nach gaschromatographischer Trennung mit dem Massenspektrometer in der Betriebsart NCI-SIM (Negativ-Ionen Chemische Ionisation / Auswahlionendetektion) bestimmt (Tab. 5 - 7).

Tab. 5: Gaschromatographische Bedingungen

Trennsäule	CP-SIL 8-MS (Chrompack, Middelburg, NL), 5 m x 0,25 mm x 0,25 μm
Vorsäule	0,5 m x 0,53 mm deaktivierte Quarzkapillare (Chrompack, Middelburg, NL)
Trärgas	Helium 5.0; Vordruck: 70 kPa
Injektion	on column; 60 °C; 1,0 μL
Temp.-Progr.	60 °C (1,5 min); 25 K/min \rightarrow 240 °C (1,3 min)
Interface-Temp.	240 °C

Tab. 6: Massenspektrometrische Bedingungen

Ionenquellen-Temp.	200 °C
Reaktandgas	Methan 5.5; Quellendruck: $1,2 \cdot 10^{-2}$ und $2,1 \cdot 10^{-2}$ Pa
Anodenstrom	70 μA ; Elektronenenergie: 230 eV
SEV-Spannung	2000 - 2400 V
Integrationszeit	50 ms pro Ionenmasse; jeweils 3 Massen pro Zeitfenster werden sequentiell detektiert

Tab. 7: Retentionszeiten, Zeitfenster und detektierte Massen

Zeitfenster [min]	Substanz	Retentionszeiten [min]	detektierte Masse [m/z]
1,7-3,0	TFA	2,2	113
	PFP	2,3	163
	HFB	2,7	213
3,1-4,2	DFA	3,3	95
	CDFA	3,4	129
	MFA	3,9	77
4,3-5,2	MCA	4,8	93
	DCA	5,1	127
	DCPA	5,2	141
5,3-6,5	MBA	5,3	139
	TCA	5,5	161
	DBA	6,1	217

2.4.2 Kalibrierung

Zur Kalibrierung wurde eine Verdünnungsreihe von TFA im Additionsverfahren mit demineralisiertem Wasser, artifiziellem Meerwasser (Tab. 8) bzw. gering belasteten Fichtennadeln angesetzt, wodurch Matrixeffekte bei Extraktion und GC/MS-Bestimmung berücksichtigt wurden. Die Kalibrierreihe umfasste jeweils 7 Konzentrationen im Bereich zwischen 10 ng und 280 ng an TFA pro Aufarbeitung bei Nadelproben, und zwischen 0,2 und 3,4 ng pro Aufarbeitung bei wässrigen Proben. Die Kalibrierstandards wurden immer gleichzeitig mit den Umweltproben aufgearbeitet. Die Regression der Kalibriergeraden erfolgte relativ zur Fläche des internen Standards. Die Kalibrierreihen der anderen Halogenacetate wurden analog in den gleichen Konzentrationsbereichen erstellt.

Nach Überprüfung der Kalibriergeraden auf Linearität wurde nach Injektion von jeweils 6 Proben-Aliquoten (bzw. 1,5 Stunden Messzeit) ein Glied der Kalibrierreihe

gemessen. Dies war notwendig, da die Ionisationsausbeuten bei der NCI-Ionisation vom Zustand der Ionenquelle abhängen.

Tab. 8: Zusammensetzung des artifiziellen Meerwassers

Salz	[g / L]	Lieferant
NaCl	30,694	Merck (Darmstadt)
KCl	0,740	Merck (Darmstadt)
MgSO ₄	6,360	Fluka (Buchs, Schweiz)
CaSO ₄	1,560	Merck (Darmstadt)
Na ₂ SO ₄	2,132	Merck (Darmstadt)
H ₃ BO ₃	0,128	Merck (Darmstadt)
KHCO ₃	0,232	Merck (Darmstadt)
NaBr	0,085	Merck (Darmstadt)
NaF	0,003	Merck (Darmstadt)

2.4.3 Wartung des Gaschromatographen / Massenspektrometers

Aufgrund des hohen Matrixgehaltes von Nadelproben und der infolgedessen sich ergebenden Verunreinigungen von Vor- und Trennsäule des Gaschromatographen, Ionenquelle und Quadrupol des Massenspektrometers, musste bei allen Messungen beobachtet werden, inwieweit sich Peakform, Retentionszeit und Empfindlichkeit verändern. Die Vorsäule musste nach jeweils 40 Injektionen ausgewechselt werden, die analytische Säule nach jeweils 160. Die Ionenquelle musste nach 160 Analysen ebenfalls zerlegt und gereinigt werden. Bei geringer Empfindlichkeit musste gelegentlich auch der Quadrupol ausgebaut und gereinigt werden.

2.5 Qualitätssicherung

2.5.1 Nachweisgrenzen und Bestimmungsgrenzen

Die relativen Standardabweichungen lagen für parallel aufgearbeitete Probenaliquote zwischen 1% und 25 %. Als Nachweisgrenze wurde der Blindwert plus dreifache Standardabweichung definiert; als Bestimmungsgrenze der Blindwert plus die sechsfache Standardabweichung. Für TFA ergab sich bei der Aufarbeitung der Nadelproben im Mittel ein Blindwert von $0,3 \pm 0,1$ ng/g Nadelfrischgewicht. Die Blindwerte aller analysierten Halogenacetate (Nadelaufarbeitung) sind in *Tab. 9* aufgeführt. Bei der Aufarbeitung der wässerigen Proben wurde im Mittel ein TFA-Blindwert von 34 ± 9 ng/L ermittelt. Dieser Blindwert konnte sehr stark schwanken, so traten einmal Wasser-Blindwerte von über 100 ng/L auf, die eine Auswertung der in diesem Zeitraum aufgearbeiteten Proben unmöglich machten. Oftmals lag der Wasser-Blindwert jedoch im Bereich von 8 ng/L.

Tab. 9: Blindwerte der untersuchten Substanzen (bezogen auf 1 g Probe)

Substanz	Blindwert
	[ng/g Nadelfrischgewicht]
DFA	0,01
TFA	0,30
CDFA	0,01
MCA	0,04
DCA	0,07
TCA	0,14

2.5.2 Wiederholbarkeit

Die Wiederholbarkeit der Analysenmethode wurde definiert als die Standardabweichung der ermittelten Gehalte von drei Injektionen desselben Probenaliquots im Verlauf eines Tages und lag zwischen 0 und 3%.

2.5.3 Gesamtfehlerabschätzung

Der Gesamtfehler wurde nach der Fehlerfortpflanzung aus der Standardabweichung der entsprechenden Ergebnisse plus dem Fehler der entsprechenden Blindwertes berechnet. Die Abschätzung des Gesamtfehlers der Kalibrierung, einschließlich dem Fehler der volumetrischen Messung bei 10 mL Probevolumen $\pm 0,02$ mL bzw. dem Fehler der Waage 1 g Probenmenge (Nadeln, Boden) $\pm 0,01$ g, dem Fehler bei der Zugabe von 100 μ L interner Standardlösung ($\pm 0,6$ μ L) und dem Aufstocken mit TFA-Standardlösung ($\pm 0,6$ %), ergab $\pm 1,4$ % für wässrigen Proben bzw. 2,2 % bei festen Proben. Die entsprechenden Fehler, die während der Probenaufarbeitung auftraten, sind in den Standardabweichungen der Ergebnisse enthalten.

2.5.4 TFA-Blindwerte und Kontrollproben während der Probenahme und Aufarbeitung der Ozeanwasserproben 1998/1999

Die TFA-Blindwerte von deionisiertem Wasser waren unterschiedlich hoch während den Aufarbeitungsphasen von 1998 und 1999. Während der Aufarbeitungsphase der Ozeanwasserproben von 1999 lagen die Blindwerte zwischen 2 und 13 ng/L. Der Mittelwert lag bei 8 ng/L mit einer Standardabweichung von 4 ng/L ($n=6$). Die Nachweisgrenze wurde aus der Summe aus Mittelwert und der dreifachen Standardabweichung des Mittelwertes des Blindwertes berechnet und ergab 20 ng/L. Die Bestimmungsgrenze wurde als Summe aus Mittelwert und der sechsfachen Standardabweichung des Mittelwertes des Blindwertes berechnet und ergab 32 ng/L.

Probenahme 1998: Während der Probenahme von 1998 wurde etwa 400 Jahre altes Mineralwasser (Kondrauer Mineralwasser) als Kontrollprobe verwendet, was zusammen mit den leeren Glasflaschen zu den Probenahmeorten geschickt wurde. Zur Zeit und am Ort der Probenahme wurde das Kontrollwasser in die Niskin-Probenahme-Apparatur gegeben. Der Sammler wurde für 15-20 Minuten unter langsamer Rotation gespült und das Kontrollwasser wurde danach wieder zurück in die ursprüngliche Transportflasche gegeben. Auf diese Weise sollten jede mögliche Verunreinigung der Probe während Probenahme, Probenüberführung, Transport von leeren und gefüllten Flaschen zum Probenahmeort und zurück ins Labor bestimmt werden. Das mitgeschickte Mineralwasser hatte einen TFA-Gehalt von 35 ± 4 ng/L.

($n = 3$), das Mineralwasser welches an der Universität Bayreuth gelagert wurde, hatte einen TFA-Gehalt von 35 ± 5 ng/L ($n=3$), demineralisiertes Wasser hatte 33 ± 3 ng/L ($n = 3$) und artifizielles Meerwasser hatte 34 ± 1 ng/L ($n = 3$) TFA. Offensichtlich waren die Unterschiede zwischen den verschiedenen Kontrollproben kleiner als ihre Standardabweichungen, was dafür sprach, dass während der Probenahme, dem Probentransport und der Probenlagerung keine Verunreinigung stattgefunden hatte.

Probenahme 1999: Während der Probenahme 1999 wurden 6 Proben mit 500 mL artifiziellem Meerwasser zusammen mit leeren Polypropylen (PP) – Flaschen zur Probenahmestelle geschickt und wurde dazu benutzt, um die Niskin-Sammler wie oben beschrieben zu spülen. Zur Kontrolle, ob unterschiedliche Materialien der Probenahmeflaschen einen Einfluss auf die Probe haben, wurden parallel PP und Glasflaschen verschickt. Artifizielles Meerwasser in PP und Glasflaschen wurde in folgender Weise behandelt: 6 Flaschen wurden zum Probenahmeort geschickt, wovon 2 Flaschen ungeöffnet blieben, die anderen Flaschen wurden geöffnet, wie oben beschrieben zum Spülen des Sammlers verwendet und wiederbefüllt. Zwei weitere Flaschen wurden verschlossen im Labor gelagert. Alle Kontrollproben zusammen hatten im Mittel einen TFA-Gehalt von 25 ± 8 ng/L ($n = 24$) (*Tab.10*).

Statistische Analysen (F-Test: Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha = 5\%$) belegten, dass bei den geöffneten (mitgeschickten) Kontrollproben in Glas- oder in PP-Flaschen nur leichte, nicht signifikante Unterschiede in Abhängigkeit vom Flaschenmaterial auftraten (*Tab.10*). Wendete man den Student T-test an, so zeigte eine Kontrollprobenserie (*Tab.10*, eingelagert und ungeöffnet) einen signifikanten Unterschied ($\alpha = 5\%$) zwischen Proben, die in PP gelagert wurden im Gegensatz zu solchen, die in Glasflaschen gelagert wurden. Die etwas kleineren Blindwerte in Glasflaschen könnten durch Adsorption von TFA an den alkalischen Zentren der Glasoberfläche erklärt werden, wie es schon zuvor bei der Lagerung von radioaktiv markierter TFA beobachtet wurde. Die Unterschiede waren nicht durchgehend an allen Kontrollproben zu finden und waren klein im Vergleich zur Streubreite der ermittelten TFA-Werte. Für zukünftige Probenahmekampagnen wird deswegen die Verwendung von PP-Flaschen empfohlen.

Tab. 10: Kontrollproben (Blindwerte im artifiziellen Meerwasser) der Probenahme 1999

Kontrollproben Behandlung	Gefäßmaterial	TFA [ng/L]	+/- s.d. (n) [ng/L]
mitgeschickt; ungeöffnet	Soda-Kalk-Glas	25	5 (3)
mitgeschickt; ungeöffnet	Polypropylen	24	5 (3)
mitgeschickt; geöffnet; wiederbefüllt	Soda-Kalk-Glas	19	7 (6)
mitgeschickt; geöffnet; wiederbefüllt	Polypropylen	26	7 (6)
eingelagert; ungeöffnet	Soda-Kalk-Glas	21	9 (3)
eingelagert; ungeöffnet	Polypropylen	37	4 (3)

Die TFA-Gehalte in den mitgeschickten Kontrollproben (sowohl die geöffneten wiederbefüllten, als auch die ungeöffneten) zeigten nicht signifikante Unterschiede zu Kontrollproben, die im Labor gelagert wurden (Student t-Test: $\alpha = 5\%$). Außerdem gab es nur nicht signifikante Unterschiede ($\alpha = 5\%$) zwischen allen Kontrollproben, die sich in Glasflaschen oder in PP-Flaschen befanden. Alle ungeöffneten und geöffneten Kontrollproben zeigten ebenfalls nicht signifikante Unterschiede ($\alpha = 5\%$) (Tab. 11).

Tab. 11: Unterschiede bei der Behandlung der Kontrollproben während der Probenahme 1999

Kontrollproben Behandlung	Gefäßmaterial	TFA [ng/L]	+/- s.d. (n) [ng/L]
mitgeschickt \Leftrightarrow eingelagert			
mitgeschickt (geöffnet und/oder ungeöffnet)	Glas / Polypropylen	23	6 (18)
eingelagert	Glas / Polypropylen	29	11 (6)
Glas \Leftrightarrow Polypropylen			
mitgeschickt oder eingelagert; geöffnet und/oder ungeöffnet	Glas	21	7 (12)
mitgeschickt oder eingelagert; geöffnet und/oder ungeöffnet	Polypropylen	28	8 (12)
geöffnet \Leftrightarrow ungeöffnet			
ungeöffnet (mitgeschickt)	Glas / Polypropylen	24	4 (6)
geöffnet (mitgeschickt)	Glas / Polypropylen	22	7 (12)

Die in den Ergebnissen aufgeführten Fehler wurden über die Summe der Standardabweichungen der jeweiligen Analysen plus denen der entsprechenden Blindwerte berechnet.

Die folgenden Chromatogramme zeigen am Beispiel von TFA und dem internen Standard HFB die chromatographische Trennung, das Flächenverhältnis des Blindwertes (Abb. 11) zu einer Ozeanwasser-Probe (Abb. 12) und anhand einer künstlichen Probe (artifizielles Meerwasser mit einer gespikten TFA-Konzentration von 200 ng/L) die Übereinstimmung der Retentionszeit und des Peakflächen-Verhältnisses zum internen Standard HFB (Abb. 13).

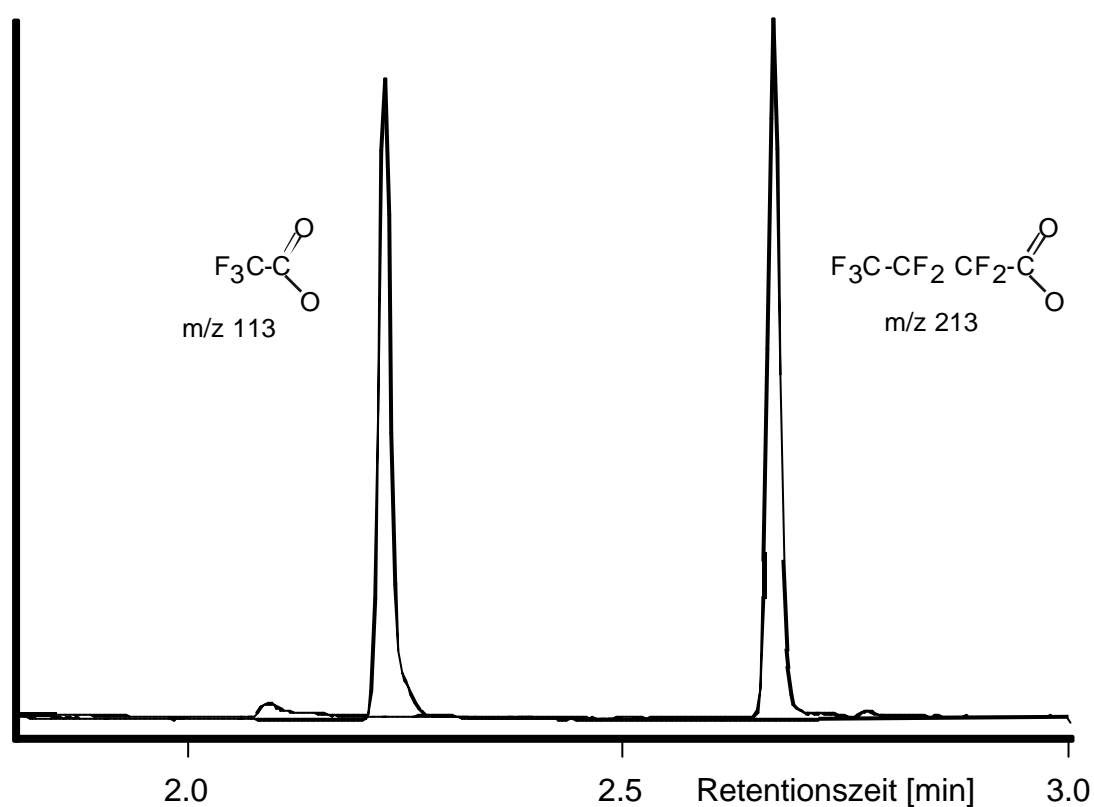


Abb. 11: TFA-Blindwert in artifiziellem Meerwasser (8 ± 4 ng/L).

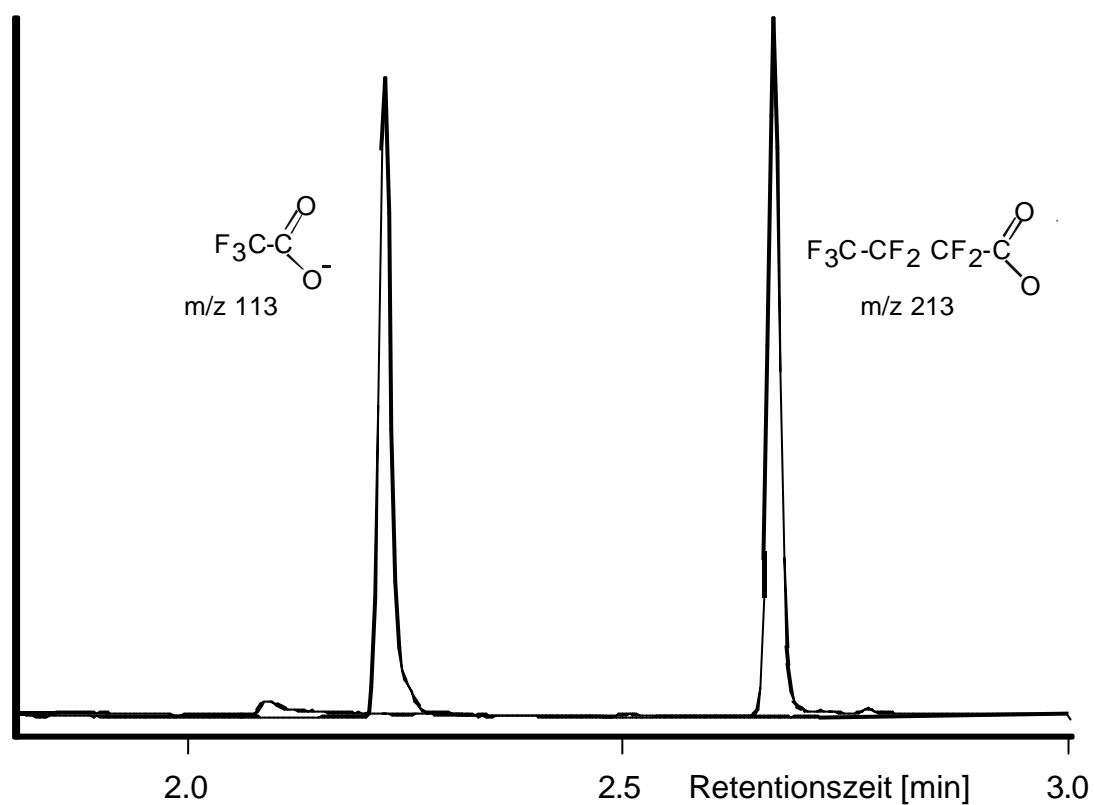


Abb. 12: Meerwasserprobe vom 26. Jan. 1999 aus dem Antarktischen Ozean in 750 m Tiefe (205 ± 18 ng/L TFA plus Blindwert von 25 ± 8 ng/L).

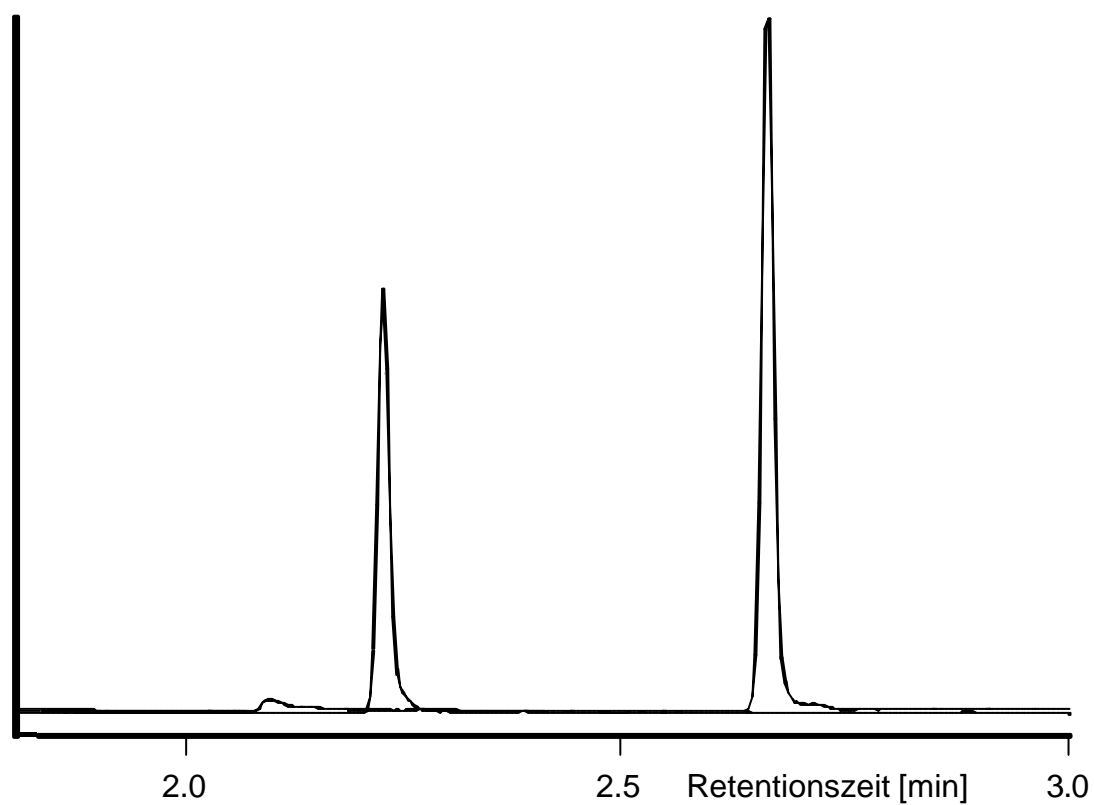


Abb. 13: Artifizielles Meerwasser mit 200 ng/L TFA aufgestockt plus Blindwert von 8 ± 4 ng/L.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Fichtenbeprobung in Bayern 1997/1998

3.1.1 Überblick zu den Stoffkonzentrationen

In Tab. 12 - 16 sind die Minimal- und Maximalwerte (min, max), die Mittelwerte (\bar{x}) für die einzelnen Substanzen in ng/g Nadelfrischgewicht, die Standardabweichungen der Mittelwerte (s.d.) und die Anzahl der Proben (n) im Probenahmezeitraum Herbst 1997 und Frühjahr 1998 aufgeführt. Die Präzision der eigentlichen analytischen Bestimmung ist als Variationskoeffizient (cv, %) angegeben.

DFA

In den Fichtennadel-Proben von Herbst 1997 und Frühjahr 1998 konnte im Gegensatz zu früheren Proben erstmals DFA quantitativ nachgewiesen werden. Für DFA (Tab. 12) lagen die Werte der Proben vom Frühjahr 1998 tendenziell niedriger als die vom Herbst 1997. Die gefundenen Minimalwerte lagen nur knapp über den Blindwerten und teilweise auch unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Tab. 12: DFA [ng/g Fichtennadeln]

	Herbst 1997 (n=78)	Frühjahr 1998 (n=75)
min	0,06	0,04
max	0,31	0,25
$\bar{x} \pm$ s.d. (\bar{x})	0,13 \pm 0,07	0,11 \pm 0,06
cv (%)	2 - 25	1 - 21

TFA

Die Konzentrationen von TFA (*Tab. 13*) wiesen große Variabilitäten zwischen den einzelnen Standorten auf. Bemerkenswert ist eine in allen Proben gefundene Erhöhung vom Herbst 1997 bis zum Frühjahr 1998. Die Maximalwerte waren ca. fünffach höher als die Minimalkonzentrationen.

Tab. 13: TFA [ng/g Fichtennadeln]

	Herbst 1997 (n=78)	Frühjahr 1998 (n=75)
min	22	25
max	115	143
$\bar{x} \pm \text{s.d.} (\bar{x})$	48 ± 23	65 ± 28
cv (%)	1 - 13	0 - 11

CDFA

Auch für CDFA (*Tab. 14*) wurden bei den Nadeln vom Frühjahr 1998 tendenziell höhere Werte gefunden als im Herbst des Vorjahres.

Tab. 14: CDFA [ng/g Fichtennadeln]

	Herbst 1997 (n=78)	Frühjahr 1998 (n=75)
min	0,07	0,11
max	0,70	0,86
$\bar{x} \pm \text{s.d.} (\bar{x})$	$0,19 \pm 0,14$	$0,26 \pm 0,17$
cv (%)	0 – 28	1 - 27

TCA

Für TCA (Tab. 15) wurde an den Standorten mit relativ hoher Belastung eine Zunahme der Konzentrationen zwischen Herbst 1997 und Frühjahr 1998 beobachtet, außer bei den Proben von Wegscheid und Feilitzsch, bei denen eine deutliche Abnahme der Werte gefunden wurde. Auch bei einigen niedrig belasteten Standorten war eine leichte Abnahme vom Herbst 1997 zum Frühjahr 1998 zu verzeichnen.

Tab. 15: TCA [ng/g Fichtennadeln]

	Herbst 1997 (n=78)	Frühjahr 1998 (n=75)
min	0,9	1,4
max	14	16
$\bar{x} \pm \text{s.d.} (\bar{x})$	$4,2 \pm 3,2$	$4,7 \pm 4,3$
cv (%)	0 - 25	1 - 27

DCA

Für DCA (Tab. 16) wurden in Nadelproben vom Frühjahr 1998 höhere Werte als in denen vom Herbst 1997 gefunden, außer bei den Standorten Schnaitsee, Gauting, Gefrees, Ottensoos und Hausen.

Tab. 16: DCA [ng/g Fichtennadeln]

	Herbst 1997 (n=78)	Frühjahr 1998 (n=75)
min	0,2	0,4
max	2,0	2,9
$\bar{x} \pm \text{s.d.} (\bar{x})$	$0,7 \pm 0,4$	$1,0 \pm 0,5$
cv (%)	0 - 26	1 - 26

MCA

Für MCA (Tab. 17) ließen sich keine Tendenzen erkennen. Werte über 10 ng/g Fichtennadeln traten nur bei Proben vom Herbst 1997 auf.

Tab. 17: MCA [ng/g Fichtennadeln]

	Herbst 1997 (n=78)	Frühjahr 1998 (n=75)
min	0,4	2,8
max	18	7,5
$\bar{x} \pm \text{s.d.} (\bar{x})$	$5,3 \pm 4,2$	$5,0 \pm 1,2$
cv (%)	1 - 27	2 - 27

3.1.2 Räumliche und zeitliche Variabilität

Eines der wichtigsten Ziele dieser Arbeit war es, Tendenzen im zeitlichen Verlauf der Halogenacetat-Konzentrationen durch den Vergleich der aktuellen Daten mit denen aus den Untersuchungen vorheriger Jahre zu erkennen, gegebenenfalls auch regionale Unterschiede im Ausmaß der Belastung festzustellen und vorangegangene Feststellungen zu verifizieren. Im folgenden werden die Konzentrationen von DFA, TFA, CDFA, TCA, DCA und MCA in Abhängigkeit von Nadelalter und Standort näher betrachtet.

3.1.2.1 Difluoracetat (DFA)

Für DFA wurde an den Standorten Ottensoos und Weibersbrunn eine starke, an den Standorten Hausen, Fischbach, Adelzhausen, Neumarkt und Hollfeld eine nur tendenzielle Zunahme, an allen anderen eine Abnahme der Konzentrationen vom Herbst 1997 bis zum Frühjahr 1998 beobachtet (Abb. 14). Die molaren DFA-Konzentrationen lagen im Vergleich zur TFA ca. 400fach niedriger.

In der Darstellung zur landesweiten Verteilung (Abb. 15) wurde jeweils der höhere Wert der zwei Probenahmekampagnen berücksichtigt. Die Standorte, bei denen

DFA-Konzentrationen von mehr als 0,2 ng/g gefunden wurden (Heßdorf, Gauting, Ottensoos, Wegscheid, Hollfeld, Grassau), haben Abstände von weniger als 30 km zu einer größeren Stadt (Nürnberg, München, Passau, Bamberg, Rosenheim).

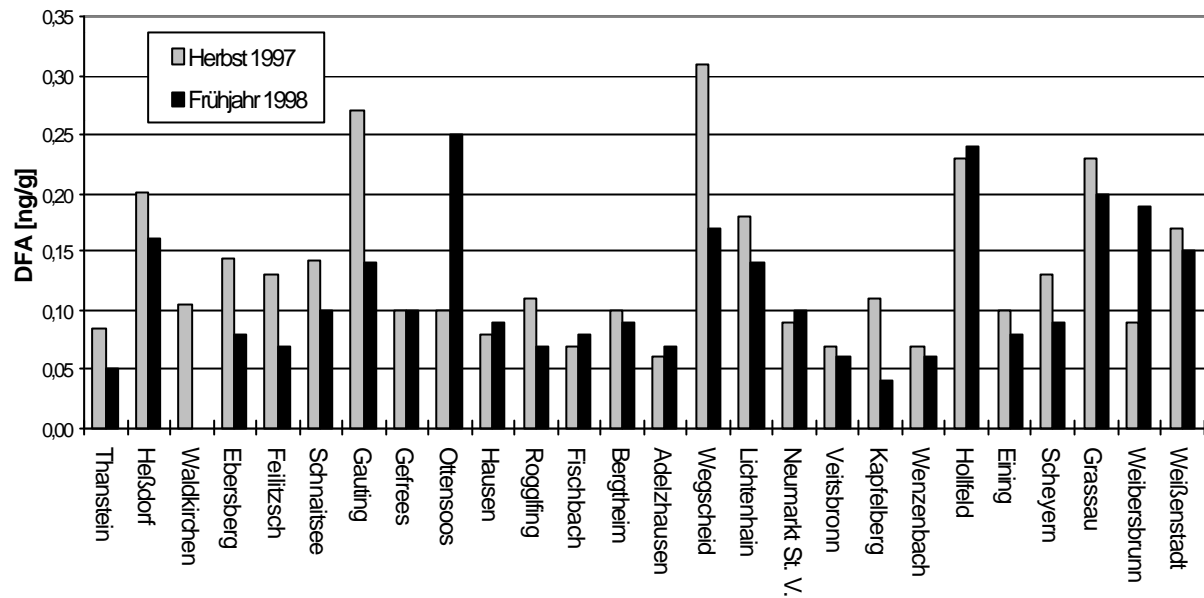


Abb. 14: DFA in Fichtennadeln [ng/g]

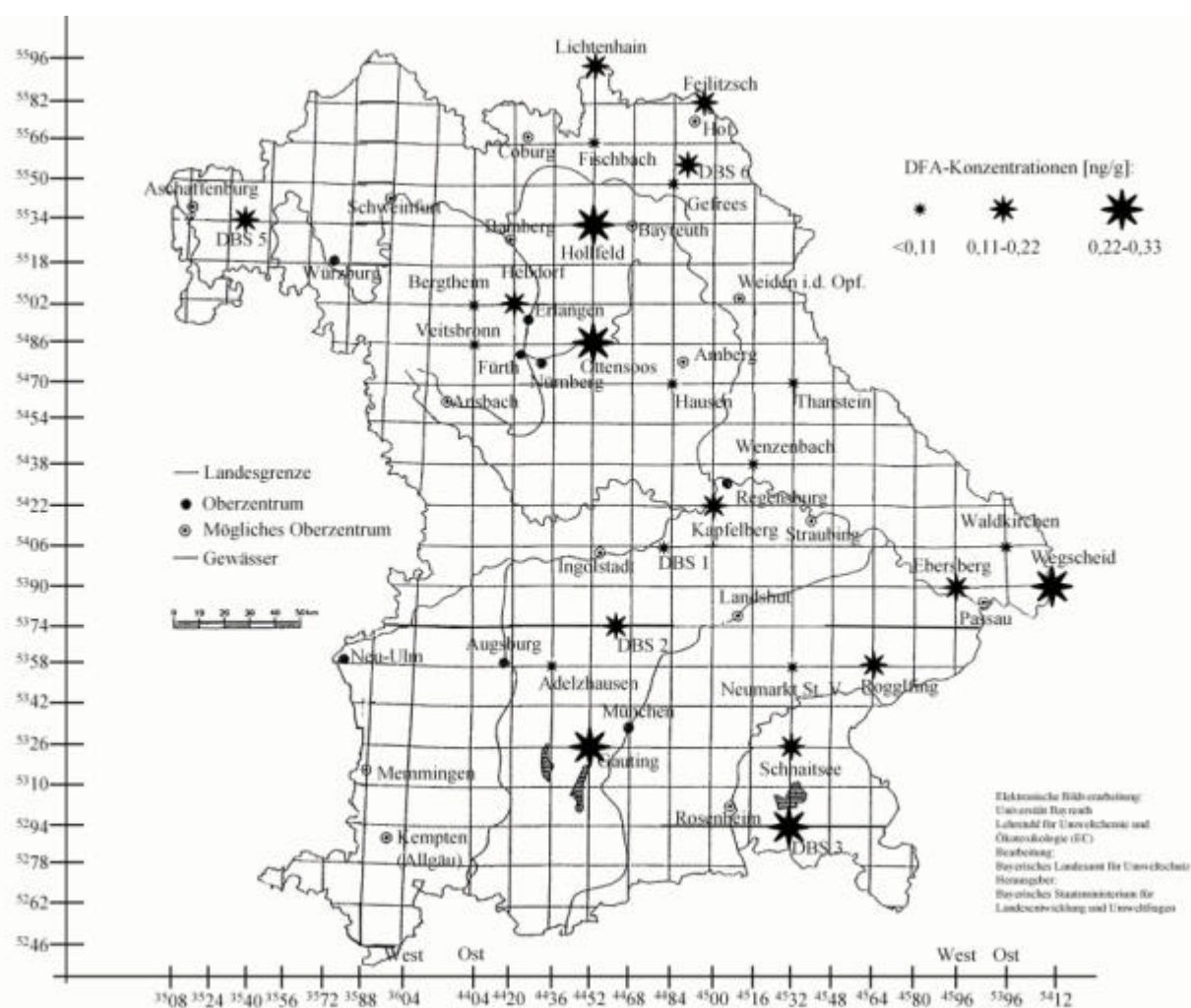


Abb. 15: Flächenproportionale Darstellung der DFA-Konzentrationen im Standortfichtenmeßnetz 1998

3.1.2.2 Trifluoracetat (TFA)

TFA ist persistent und wird deshalb in Fichtennadeln angereichert. Dies ist bereits nach einem Zeitraum von etwa 6 Monaten klar erkennbar (Abb. 16). Bemerkenswert beim Vergleich mit den Daten aus den Jahren 1993-96 ist, dass 1997/98 keine Probe unter 20 ng/g TFA lag. Zusammen mit der Erhöhung der Spitzen- und Mittelwerte um ca. 30% deutet dies eine weiter fortschreitende Akkumulation von TFA in Fichtennadeln und eine zunehmende Belastung der Umwelt mit TFA an.

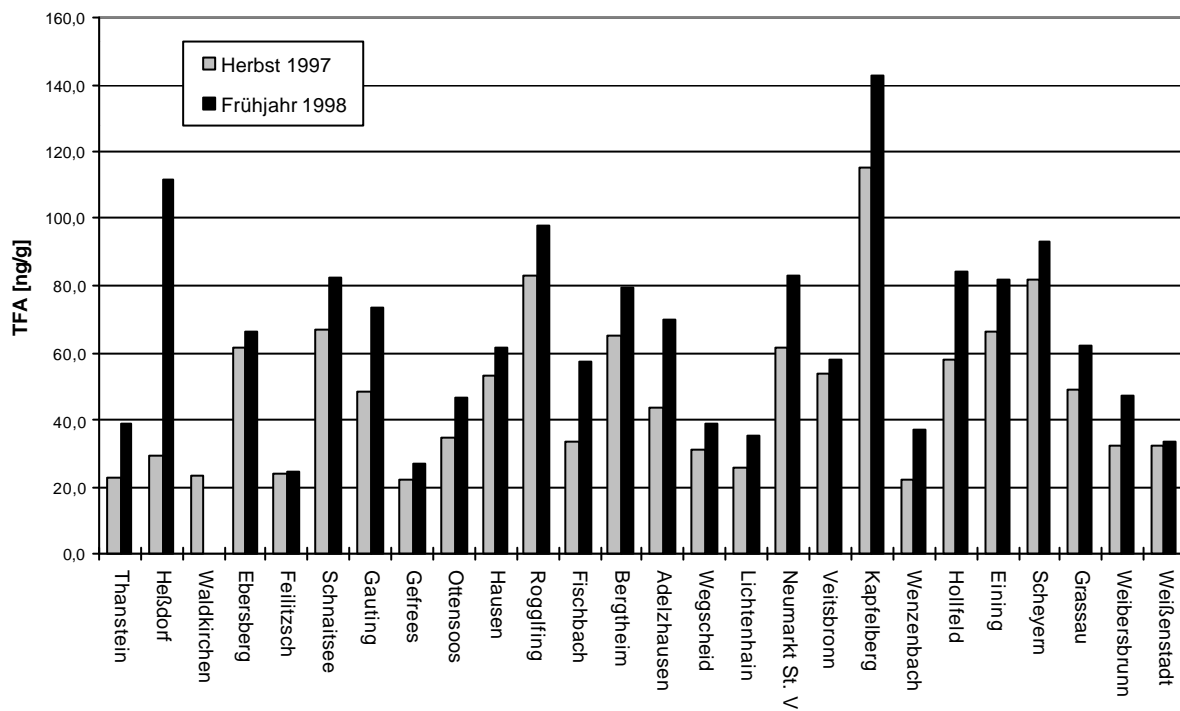
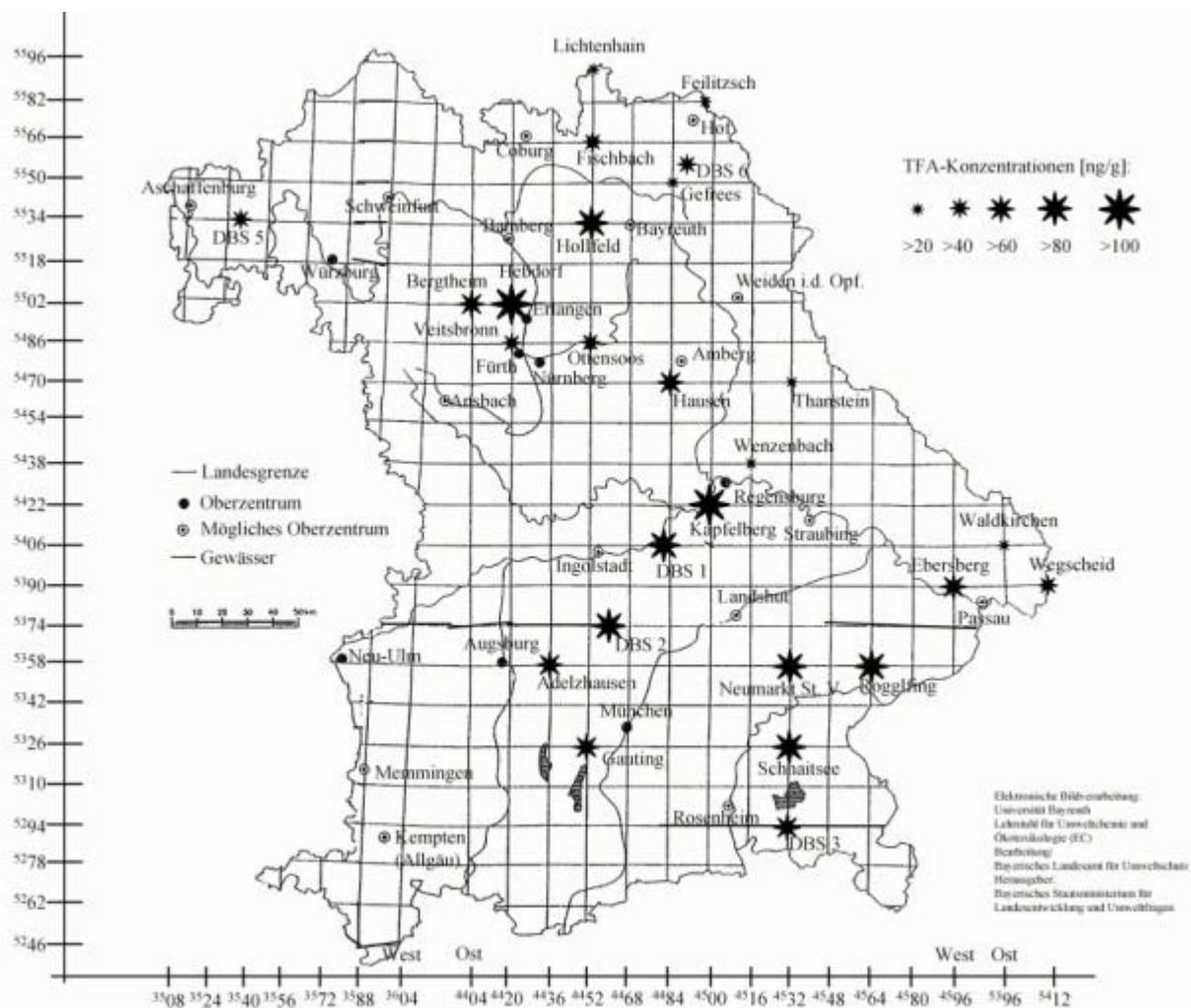


Abb. 16: TFA in Fichtennadeln [ng/g]

Die räumliche Verteilung entsprach im wesentlichen der in den Vorjahren. Zur Darstellung der geographischen Verteilung wurden die Werte vom Frühjahr 1998 herangezogen. Spitzenwerte sind um Nürnberg und Regensburg festzustellen. Eine relativ geringere Belastung Nordost-Bayerns wurde bestätigt, jedoch ist ein Anstieg der Konzentrationen in Richtung Osten zu erkennen, womit das Gebiet mit geringer belasteten Fichtennadeln in Bayern kleiner wurde (Abb. 17). Ob dies durch atmosphärischen Transport in der Hauptwindrichtung erklärbar ist, kann an dieser Stelle nur als Frage aufgeworfen werden. Die westliche Randzone Bayerns wurde durch Auswahl nach dem Zufallsprinzip (LfU) ungenügend berücksichtigt, weswegen

über die Entwicklung in diesem in den Jahren 1993/95 höchst belasteten Gebiet keine Aussage gemacht werden konnte.



3.1.2.3 Monochlordifluoracetat (CDFA)

An 20 Standorten stiegen die Gehalte von Herbst 1997 bis Frühjahr 1998 um durchschnittlich 30% an (Abb. 18), ähnlich wie bei TFA, allerdings um ca. das 300fache niedriger. Bei den anderen Standorten blieben die Konzentrationen entweder gleich oder nahmen ab. Die molaren Konzentrationen an CDFA liegen etwa 40 % über denen von DFA.

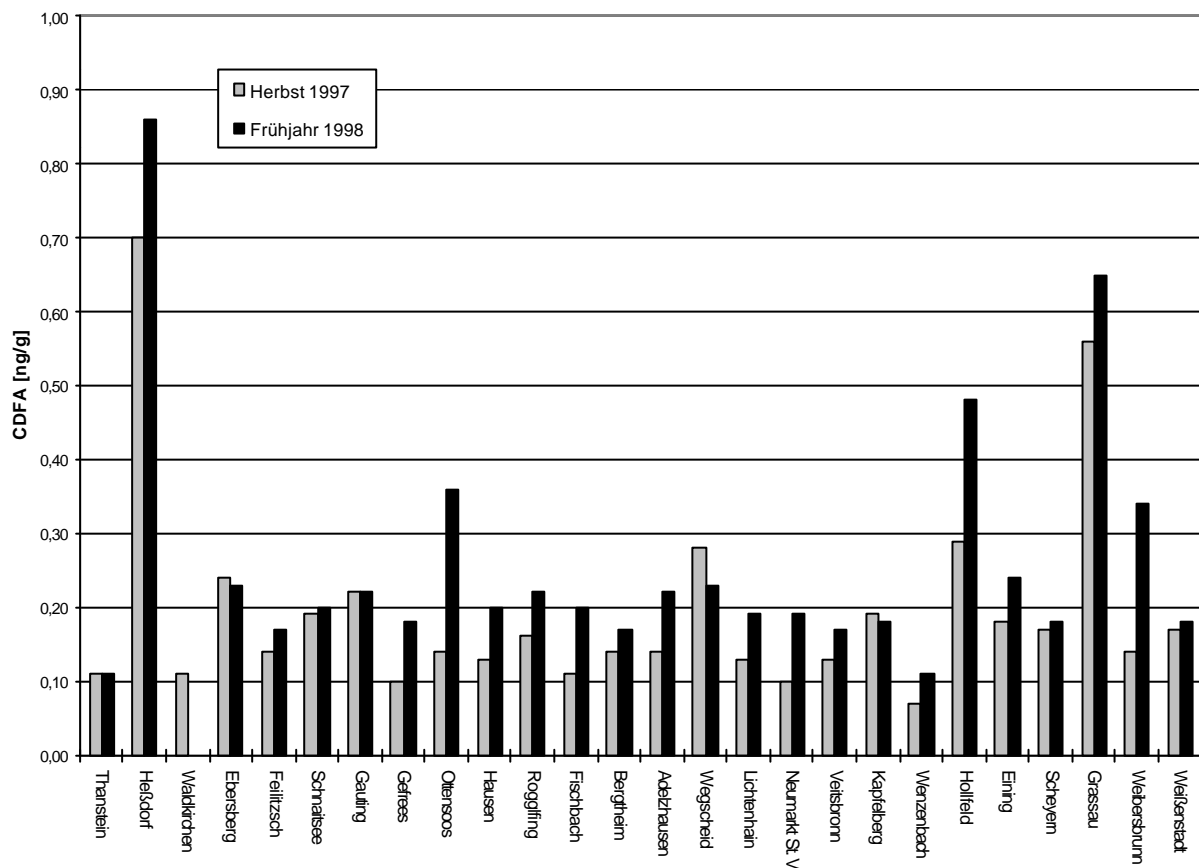


Abb. 18: CDFA in Fichtennadeln [ng/g]

In der Darstellung der landesweiten Verteilung (Abb. 19) wurde der jeweils höhere Wert berücksichtigt. Hohe Gehalte wurden in Heßdorf (0,9 ng/g), Grassau (0,7 ng/g) und Hollfeld (0,5 ng/g) festgestellt. An den Standorten Hollfeld und Grassau traten auch höhere DFA-Konzentrationen, an den Standorten Hollfeld und Heßdorf höhere TFA-Konzentrationen auf. Diese Übereinstimmungen deuten auf fluororganika-emittierende Quellen hin. Aus früheren Untersuchungen von Fichtennadeln liegen

nur wenige Daten für CDFA vor, was wie bei DFA für den allgemeinen Anstieg der Konzentrationen an fluororganischen Fremdstoffe in der Umwelt spricht.

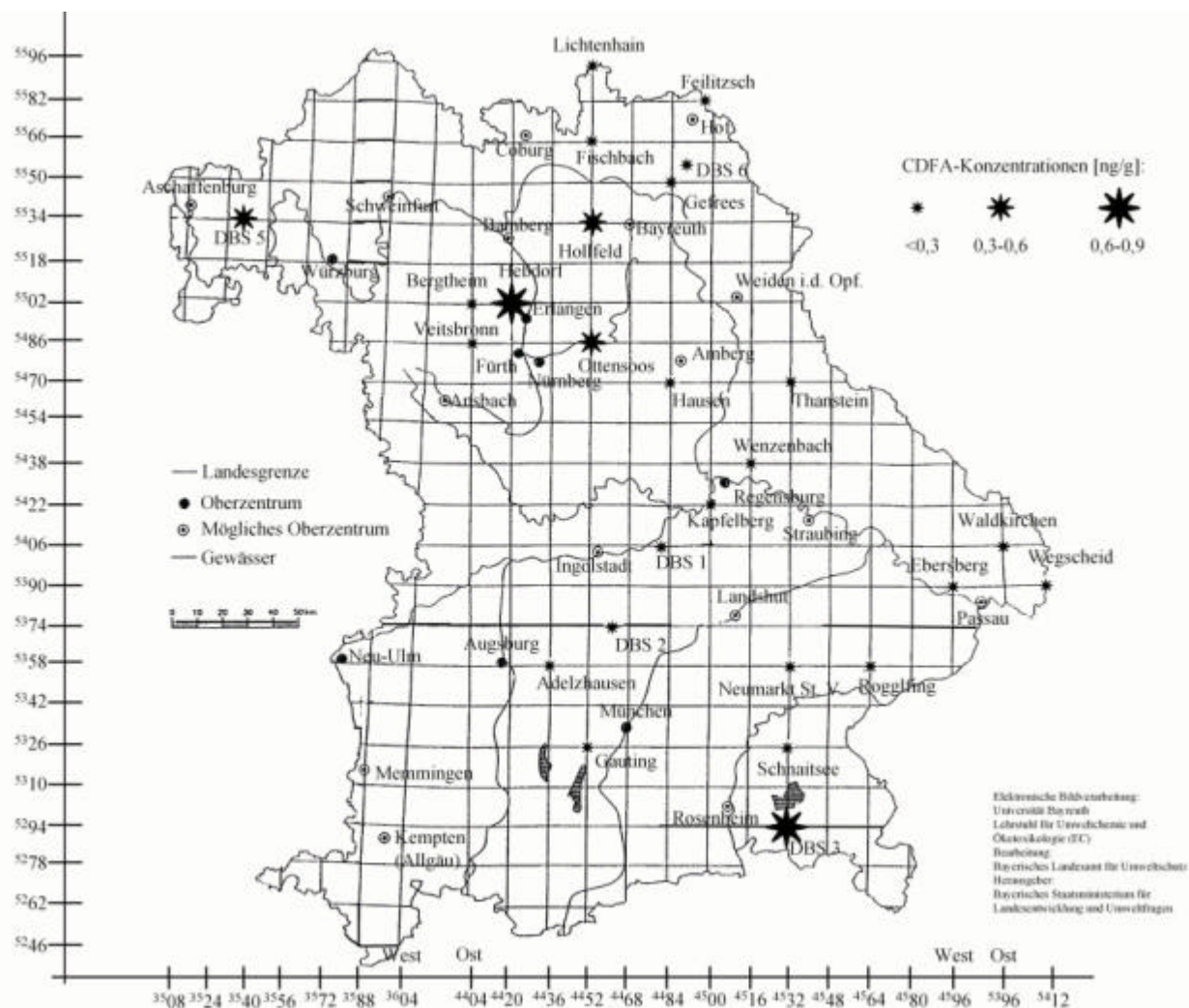


Abb. 19: Flächenproportionale Darstellung der CDFA-Konzentrationen im Standortfichtenmessnetz 1998

3.1.2.4 Monochloracetat (MCA)

MCA ist eine nicht persistente, aber akut phytotoxische Verbindung. Die im pflanzlichen Gewebe gefundenen Gleichgewichtskonzentrationen sind von den relativen und absoluten Geschwindigkeiten von Deposition / Invasion und Elimination abhängig, weswegen zeitliche und geographische Abhängigkeiten nicht ohne zusätzliche Untersuchungen abgeleitet werden können. Die gefundenen MCA-Konzentrationen zeigen deswegen keine klaren Tendenzen (Abb. 20).

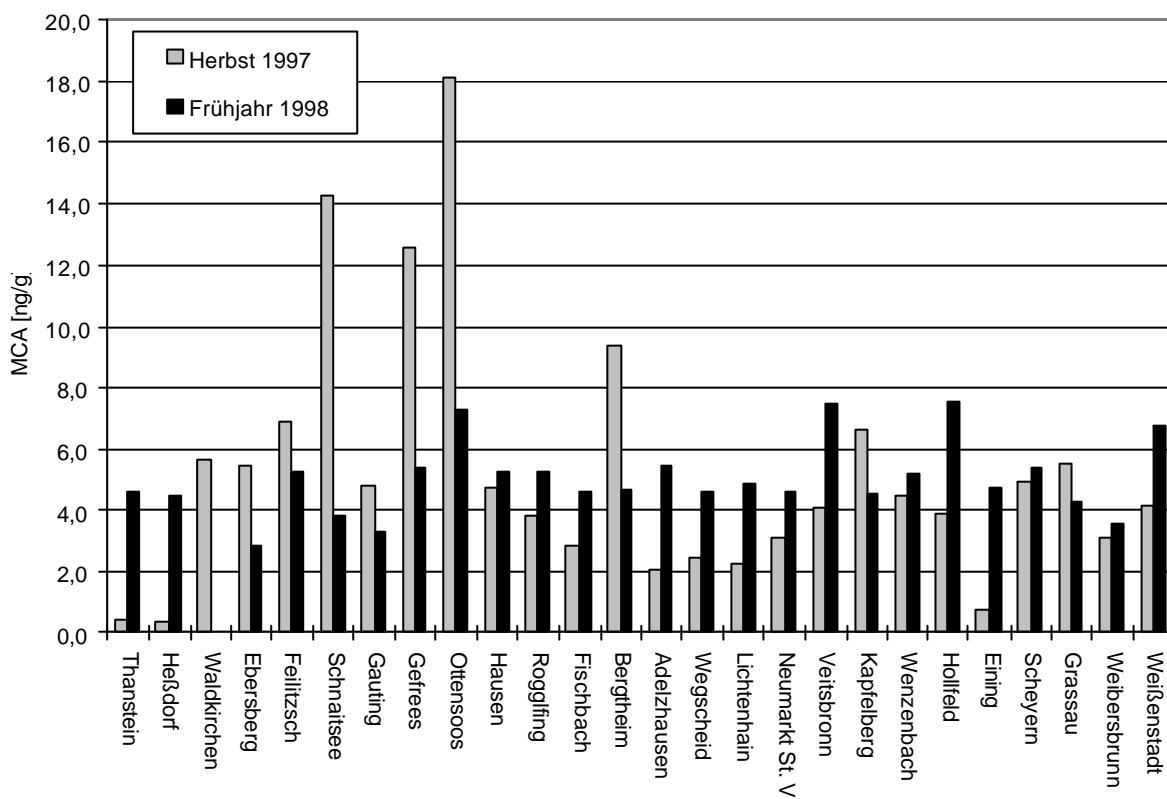


Abb. 20: MCA in Fichtennadeln [ng/g]

In der Darstellung zur landesweiten Verteilung (Abb. 21) wurde der jeweils höhere Wert berücksichtigt. Spitzenwerte wurden an den Standorten Schnaitsee (14 ng/g), Gefrees (13 ng/g) und Ottensoos (18 ng/g) ermittelt (alle Frühjahr 1998). Spitzenwerte von bis zu 66 ng/g, wie sie bei Nadeln des Jahrgangs 1995 gefunden wurden, traten diesmal nicht auf. Die Konzentrationen entsprachen in ihrer Größenverteilung im wesentlichen denen der Nadeljahrgänge 1992-94.

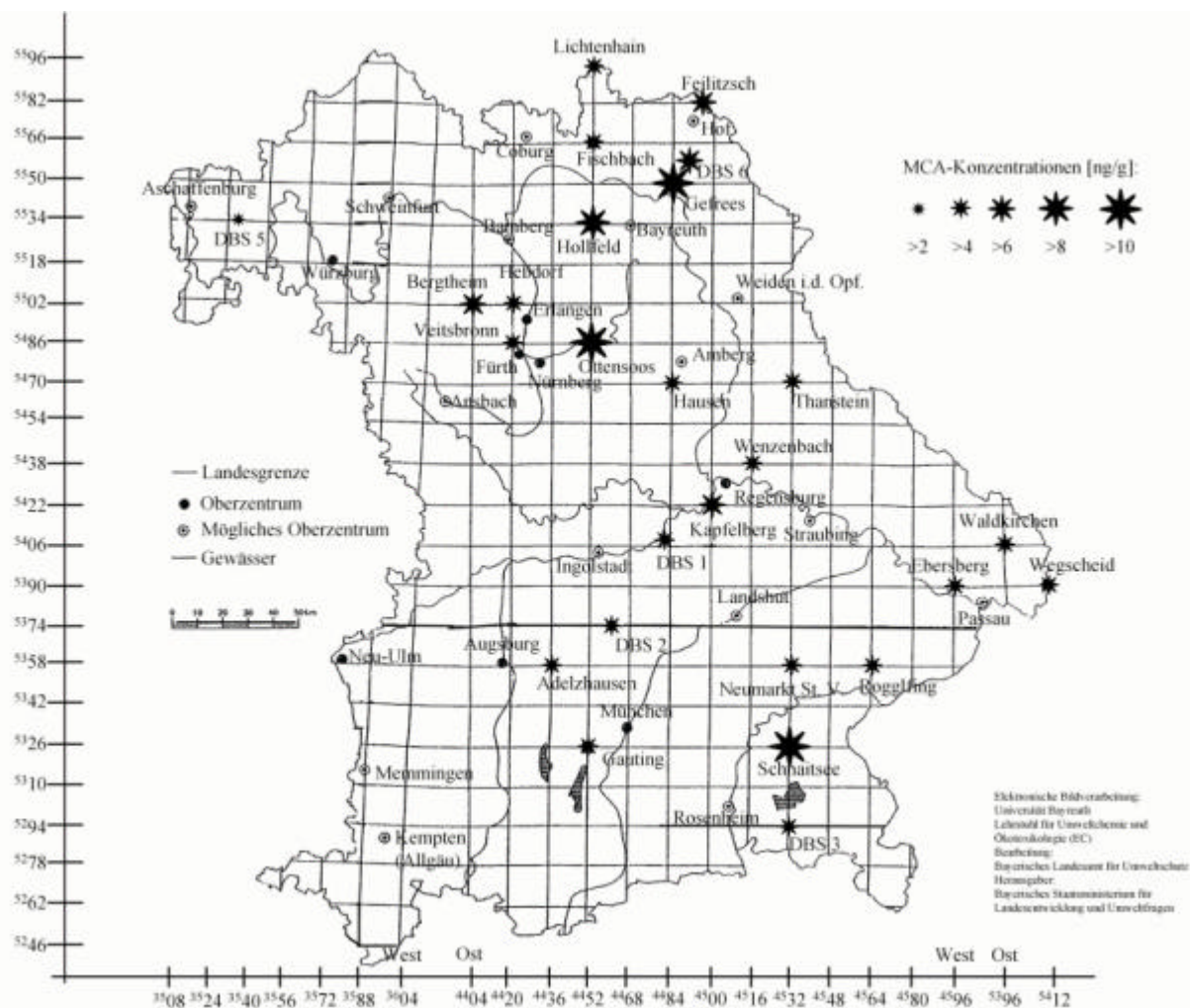


Abb. 21: Flächenproportionale Darstellung der MCA-Konzentrationen im Standortfichtenmessnetz 1998

3.1.2.5 Dichloracetat (DCA)

Für DCA wurden zwischen Herbst 1997 und Frühjahr 1998 an den Standorten Schnaitsee, Gauting, Gefrees, Ottensoos, Hausen, Bergtheim und Kapfelberg Abnahmen, an allen anderen teilweise deutliche Zunahmen beobachtet (Abb. 22).

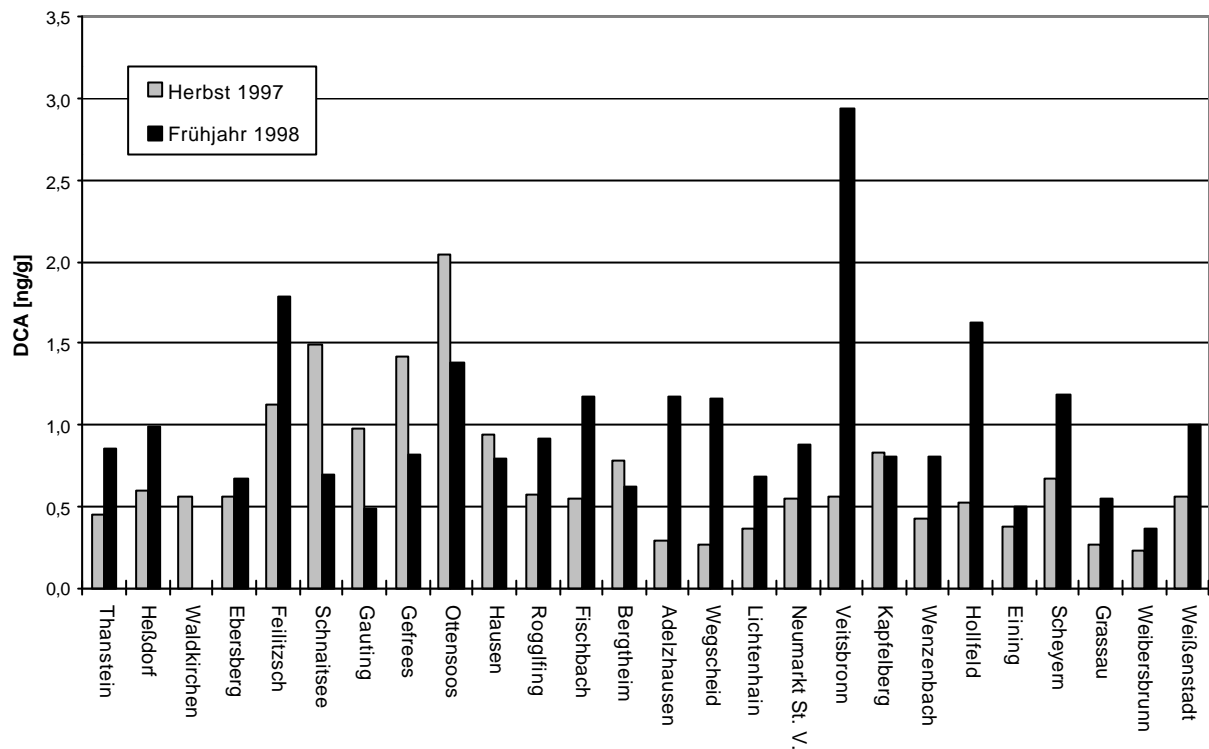


Abb. 22: DCA in Fichtennadeln [ng/g]

In der Darstellung zur landesweiten Verteilung (Abb. 23) wurde der jeweils höhere Wert berücksichtigt. Spitzenwerte liegen um Nürnberg (Veitsbronn 3 ng/g, Ottensoos 2 ng/g). In ihrer Größenordnung entsprachen die Werte etwa denen der Nadeljahrgänge 1993 - 96.

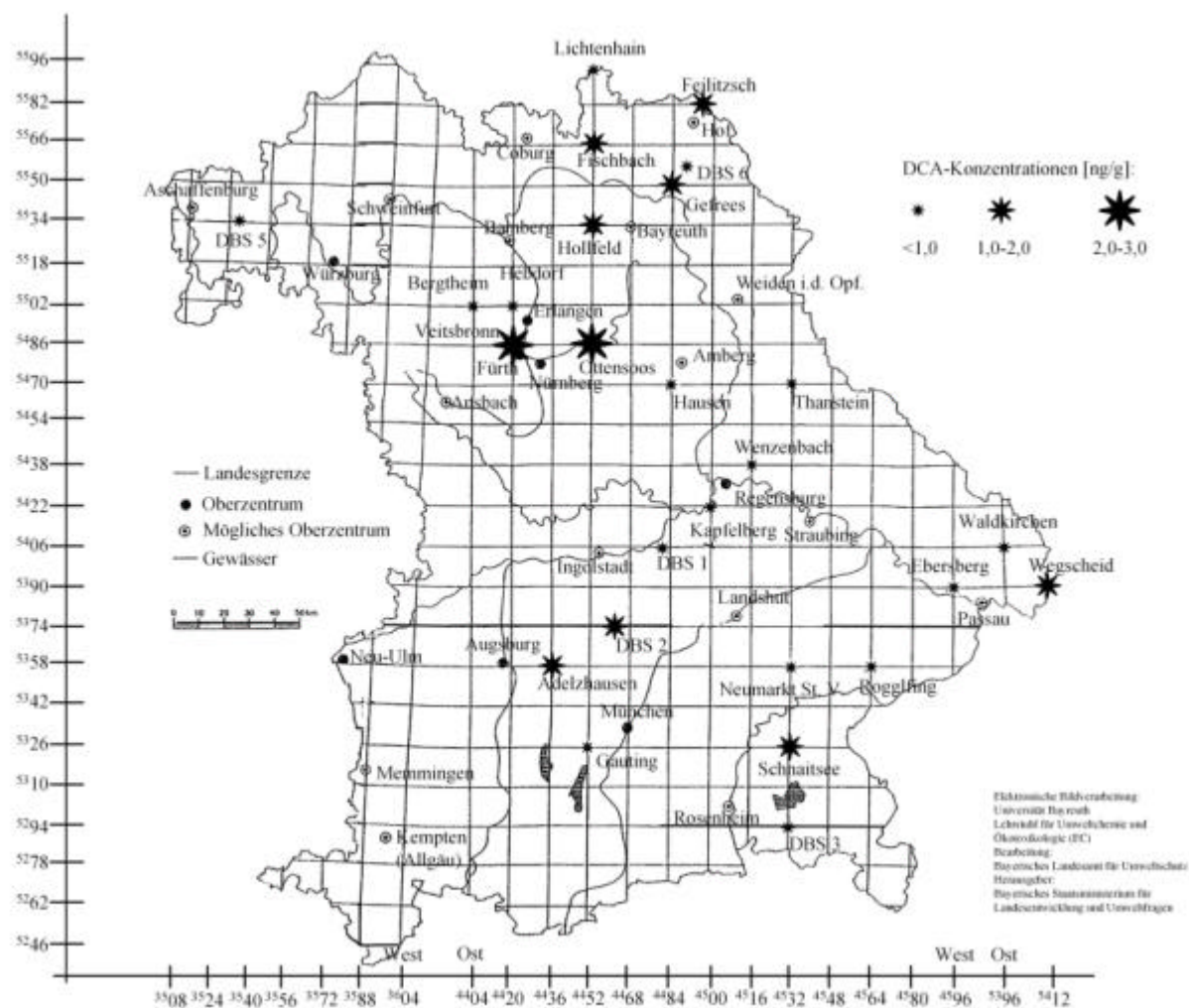


Abb. 23: Flächenproportionale Darstellung der DCA-Konzentrationen im Standortfichtenmessnetz 1998

3.1.2.6 Trichloracetat (TCA)

Für TCA waren an manchen Standorten (Gefrees, Fischbach, Adelzhausen) drastische Zunahmen, an den anderen moderate Zunahmen bzw. leichte Abnahmen der Konzentrationen zwischen Herbst 1997 und Frühjahr 1998 zu beobachten (Abb. 24).

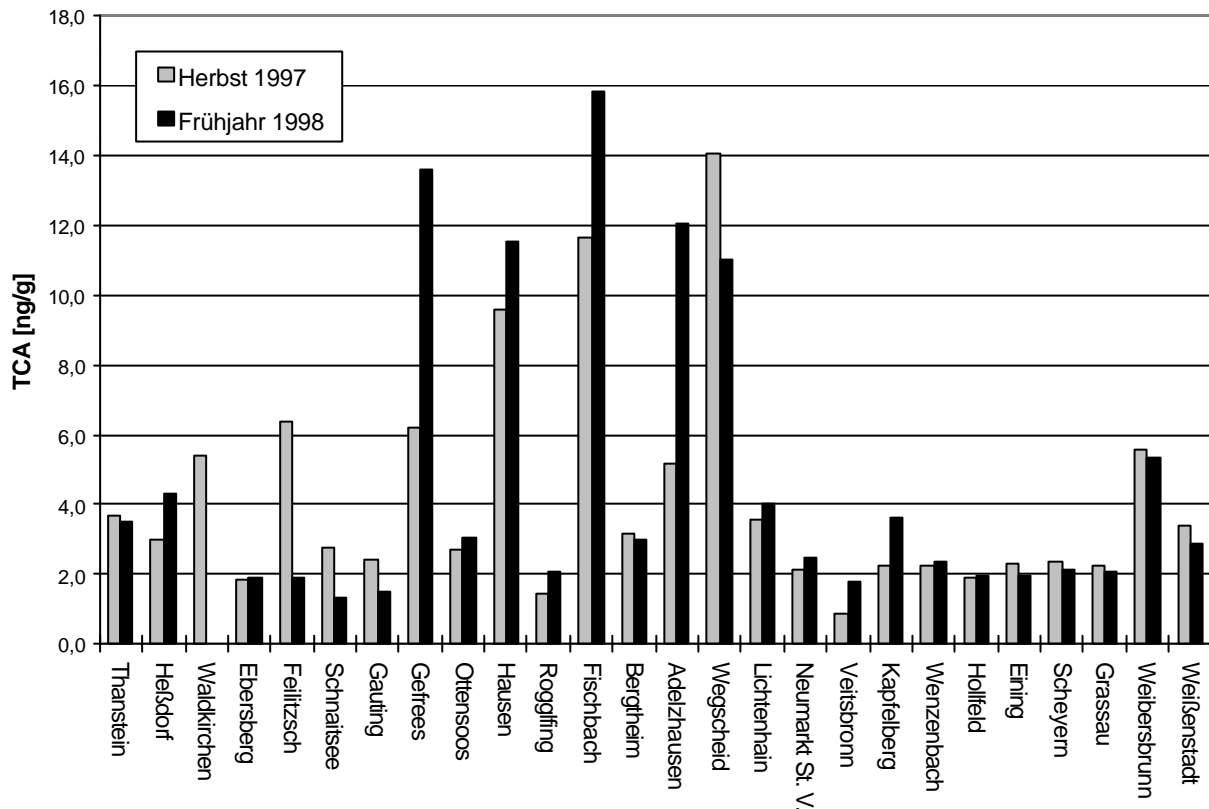


Abb. 24: TCA in Fichtennadeln [ng/g]

In der Darstellung zur räumlichen Verteilung (Abb. 25) wurde jeweils der höhere Wert berücksichtigt. Außer in Fischbach (16 ng/g), Wegscheid (14 ng/g), Gefrees (14 ng/g), Adelzhausen (12 ng/g) und Hausen (11 ng/g) lagen sämtliche Werte unter 7 ng/g. In der Größenordnung entsprachen die Werte denen der Nadeljahrgänge 1993 - 96.

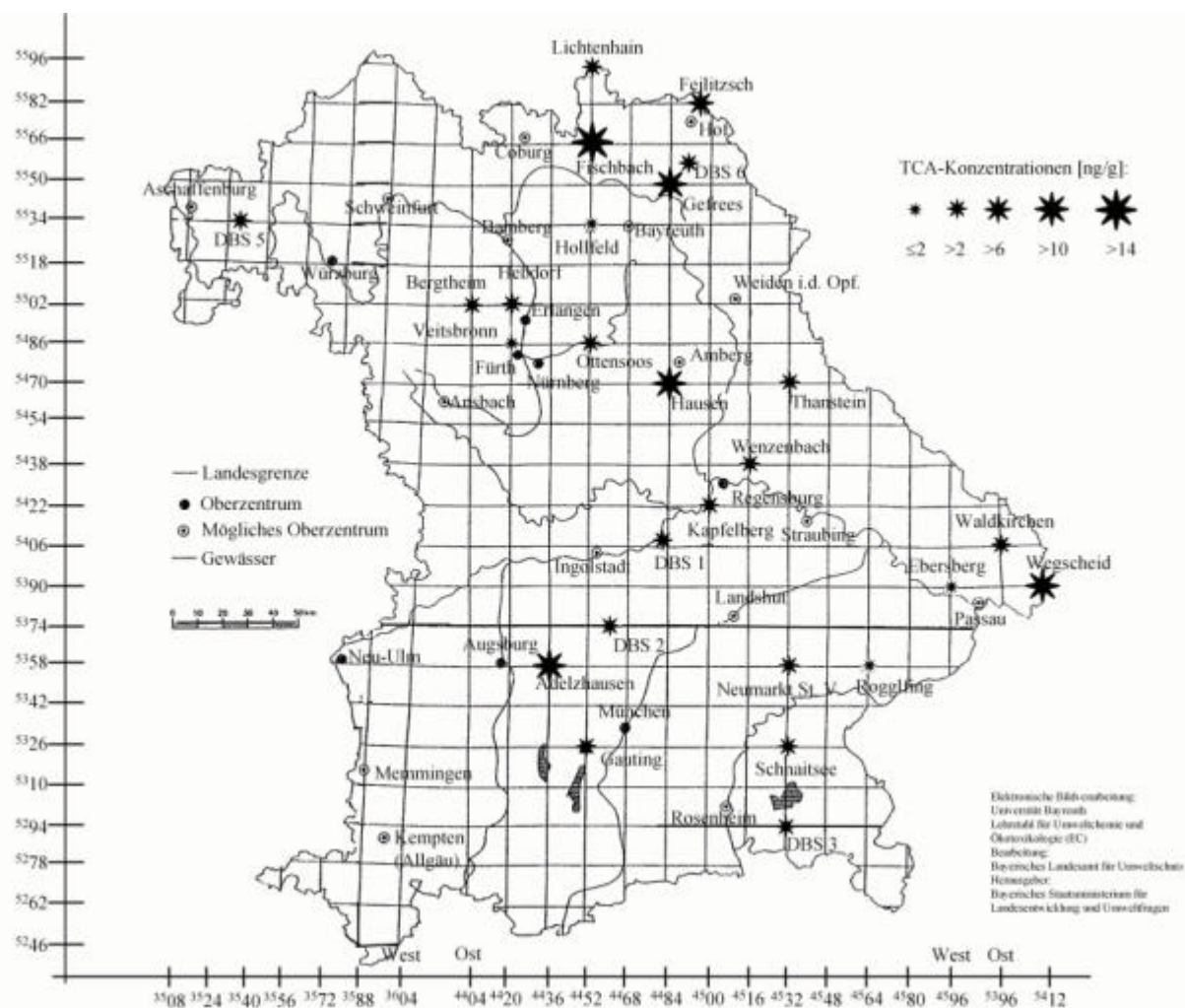


Abb. 25: Flächenproportionale Darstellung der TCA-Konzentrationen im Standortfichtenmessnetz 1998

3.1.2.7 Vergleichende Darstellungen der Halogenacetatgehalte 1997/1998

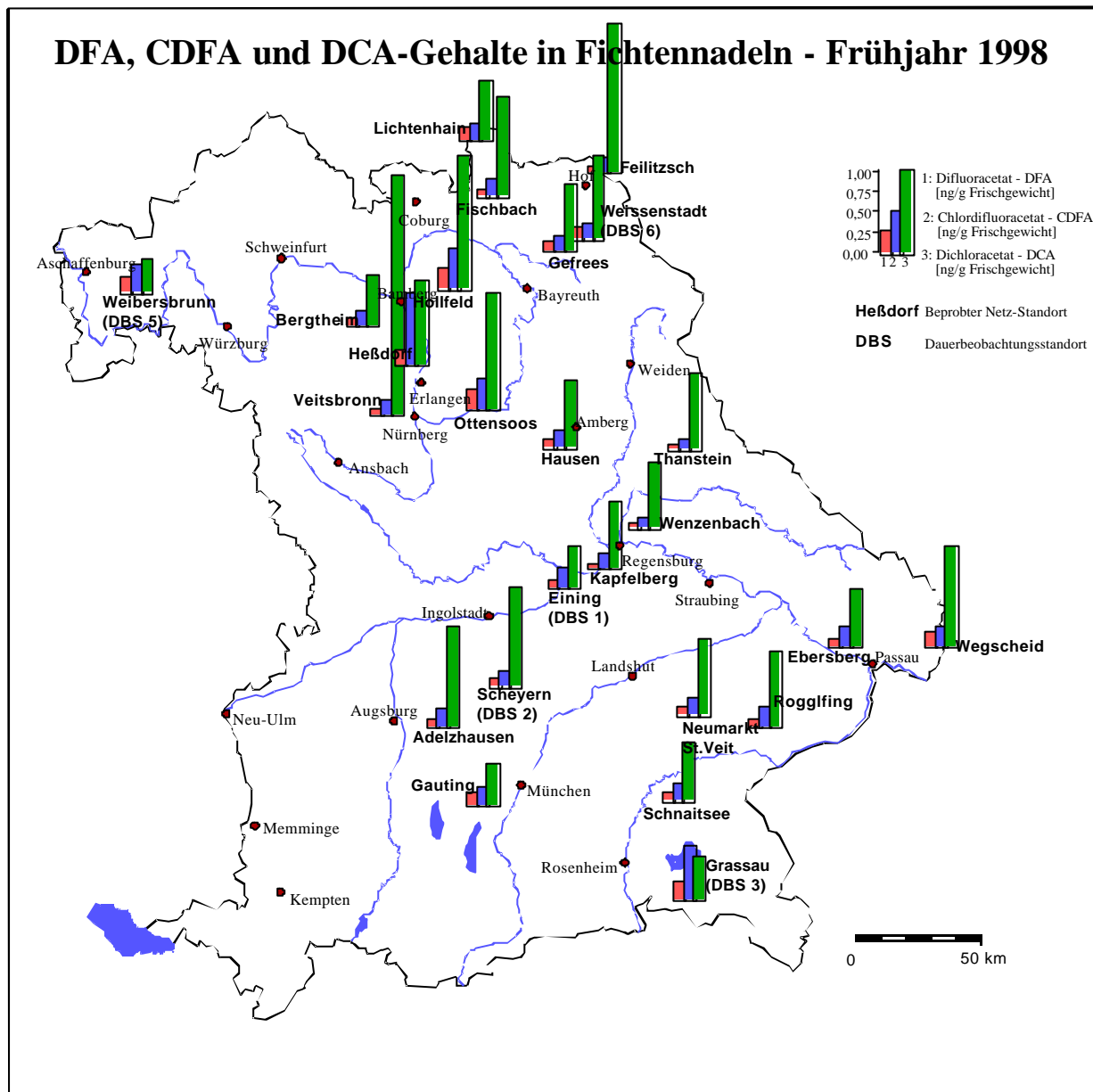


Abb. 26: Vergleich der DFA-, CDFA- und DCA-Gehalte in Fichtennadeln des Standortfichtenmessnetz 1998

Die DCA-Gehalte lagen bis auf Fichtennadeln von Grassau (DB3) grundsätzlich höher als die jeweiligen CDFA- und DFA-Gehalte (Abb. 26). Insgesamt lagen die Gehalte dieser 3 Substanzen auf niedrigem Niveau von wenigen ng/g bzw. bei CDFA und DFA unter 1 ng/g Frischgewicht.

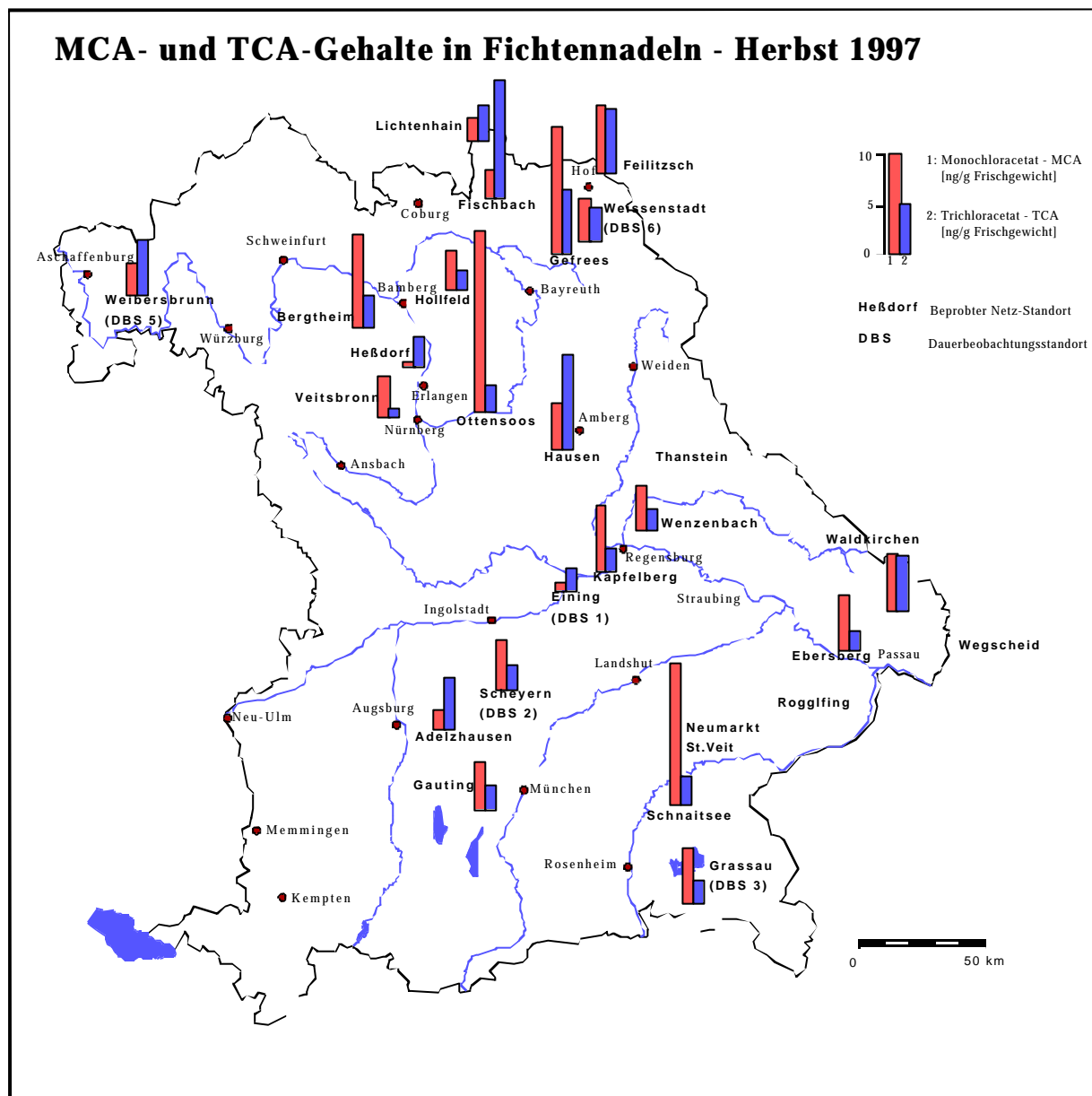


Abb. 27: Vergleich der MCA- und TCA-Gehalte in Fichtennadeln des Standortfichtenmessnetz 1997

Die MCA- und TCA-Gehalte in bayerischen Fichtennadeln von Herbst 1997 (Abb. 27) und Frühjahr 1998 (Abb. 28) standen in unterschiedlichen Verhältnis zueinander. An manchen Standorten (z.B. Ottensoos, Bergtheim) waren die MCA-Gehalte im Herbst 1997 wesentlich höher als die TCA-Gehalte, an anderen Standorten (z.B. Hausen, Fischbach) war das Verhältnis genau umgekehrt. Ebenso unterschieden sich die Verhältnisse von Frühjahr 1998 zu Herbst 1997. Die MCA-TCA-Verteilung blieb nur für wenige Standorte annähernd konstant (z.B. Fischbach). Die leichte Abbaubarkeit von MCA mag ein Grund dafür gewesen sein.

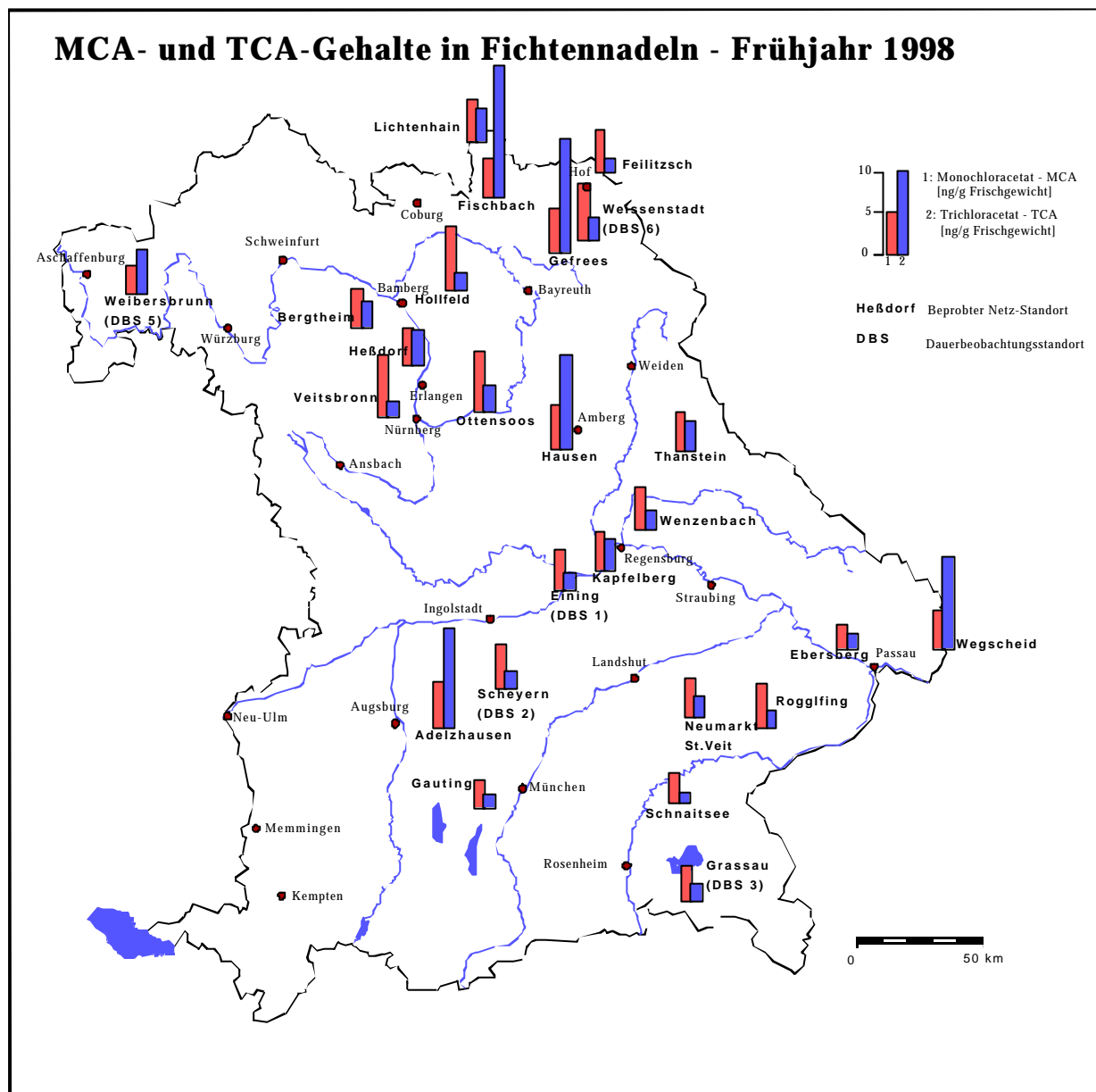


Abb. 28: Vergleich der MCA- und TCA-Gehalte in Fichtennadeln des Standortfichtenmessnetz 1998

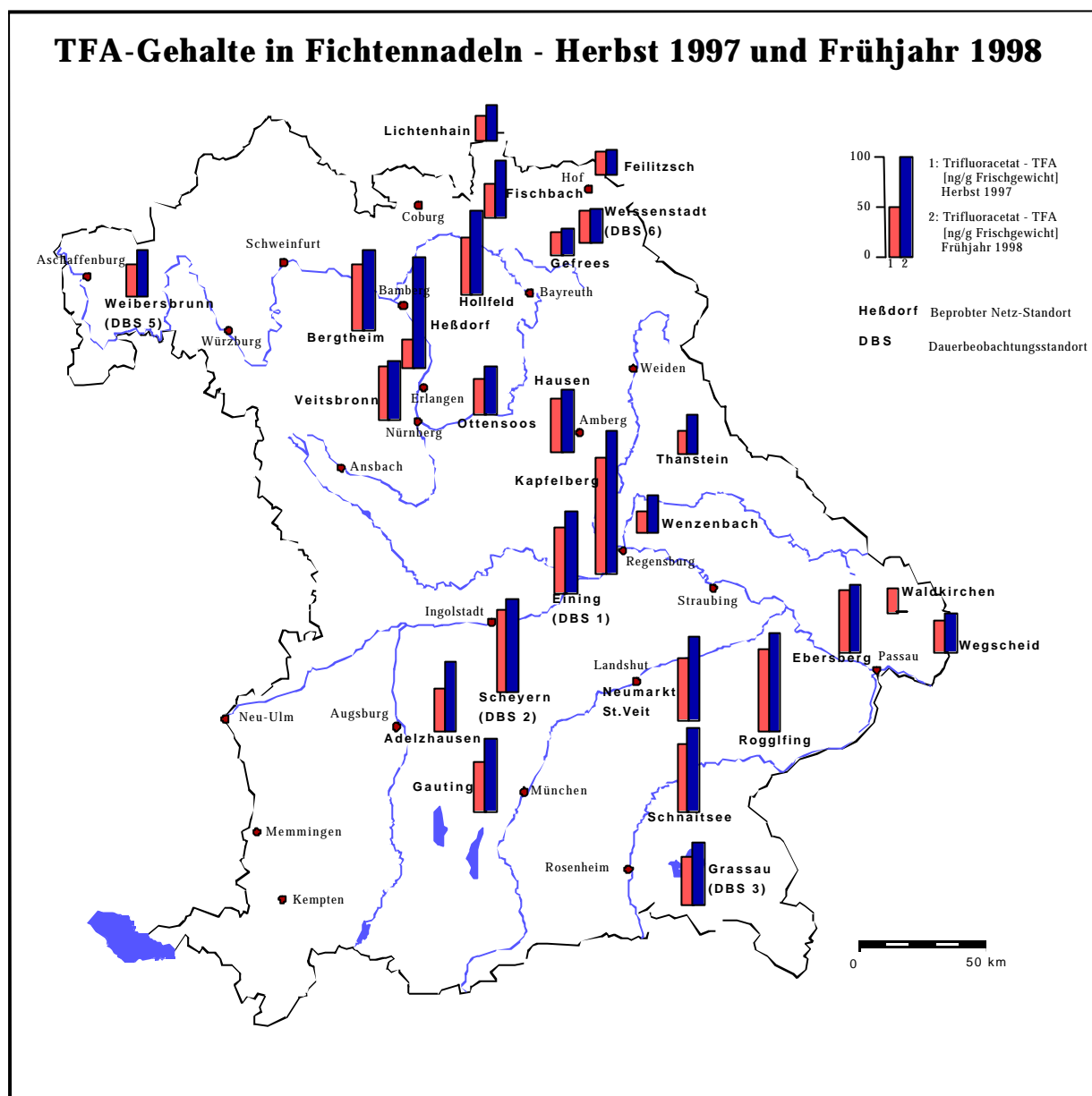


Abb. 29: Vergleich der TFA-Gehalte in Fichtennadeln des Standortfichtenmessnetz 1997 und 1998

In Abb. 29 ist die Zunahme der TFA-Gehalte im Vergleich Herbst und darauffolgendes Frühjahr klar ersichtlich (siehe Ergebnisse und Diskussion Kap. 3.1.2.2.).

3.2 TFA in bayerischen Fichtennadeln 1998/1999

Die Konzentrationen von TFA wiesen große Unterschiede zwischen den einzelnen Standorten auf. Die Konzentrationen von TFA (Tab. 18) in Nadeln, der von Juli 1998 bis Juli 1999 beprobten bayerischen Fichten, hatten ihren Maximalwert bei 275 ng/g Frischgewicht (Plattling Januar 1999 98er-Nadeljahrgang). Der kleinste gefundene Wert lag bei 10 ng/g Frischgewicht (Lenggries Juli 1999, 99er-Nadeljahrgang). Dieser Standort hatte auch im Jahresmittel mit 40 ng/g die geringsten Gehalte. Die klimatischen Eigenschaften wie ein niedriges Tagesmittel der Lufttemperatur von 5-6 °C deuteten auf niedrige temperaturbedingte Transpirationsraten hin und somit eine verringerte Akkumulation von TFA. Eine hohe Niederschlagssumme (Verdünnung von atmosphärischen TFA [Berg 2000]) und die geringe Anzahl von Nebeltagen und damit nur wenig Kontakt mit hohen TFA-Konzentrationen durch nasse Deposition, könnten weitere Gründe für die gefundenen niedrigen TFA-Konzentrationen in Fichtennadeln aus Lenggries gewesen sein.

Tab. 18: TFA-Konzentrationen in Fichtennadeln [ng/g Frischgewicht] (n=88)

Maximum	275
Minimum	10
Mittelwert	85
Median	58
s.d. [%]	1-25

Höchste Konzentrationen an TFA in Fichtennadeln im Zeitraum Juli 1998 bis Juli 1999 (Abb. 30) traten bei Plattling auf (275 ng/g), was auf „Auskämmeffekte“ von TFA in diesem nebelreichen Gebiet zurückzuführen gewesen sein könnte [Römpp 1999]. Höchste Minimalkonzentrationen hatten Nadeln bei Aschaffenburg (87 ng/g), was in Zusammenhang mit der dort ansässigen Industrie und der durch hohe Tagesmitteltemperaturen (9-10 °C) erhöhten Akkumulation von TFA stehen könnte.

Aschaffenburg besaß im Mittel die höchsten TFA-Konzentrationen (MW: 158 ng/g; Median: 152 ng/g). Die niedrigsten Werte wurden in Fichtennadeln bei Schweinfurt und Lenggries gefunden (10 bzw. 11 ng/g). In Lenggries traten die niedrigsten Maximalkonzentrationen auf (100 ng/g). Vergleichbar niedrig waren Fichtennadeln

bei Chieming belastet (Min: 15 ng/g; Max: 100 ng/g). Der Vergleich von Mittelwert und Median zeigte fast immer (außer bei Mainleus und Burghausen), dass der Median kleiner als der Mittelwert ist. An diesen Standorten kamen demnach häufiger Proben vor, die geringer als der Mittelwert belastet waren.

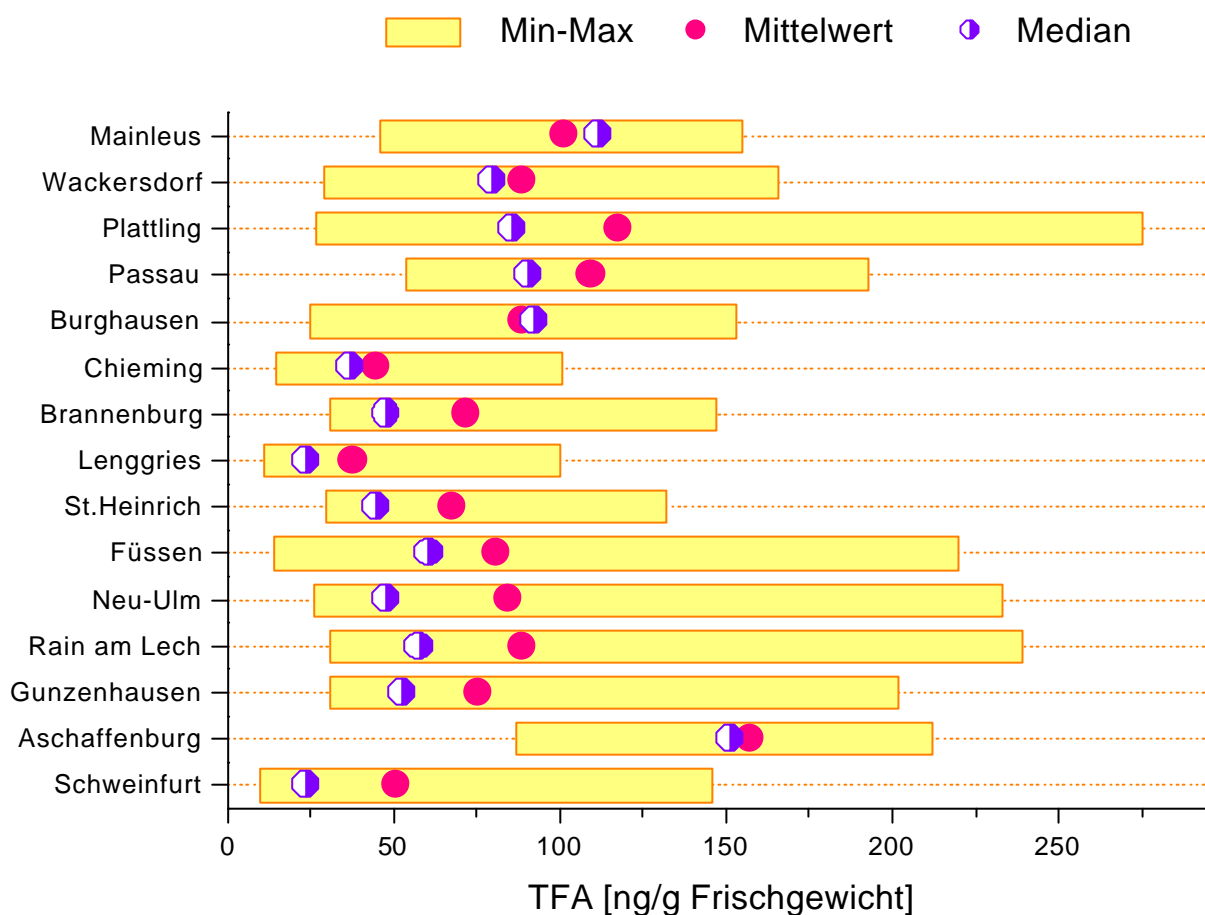


Abb. 30: TFA-Gehalte [ng/g] in Fichtennadeln des Nadeljahrgangs 1998 (Juli 1998 - Juli 1999).

Eine Zunahme des TFA-Gehaltes in Fichtennadeln im Laufe der gesamten Wachstumsperiode eines Jahres, infolge der Evaporation von Wasser aus den Nadeln bei kontinuierlicher Aufnahme von TFA mit dem Wasser durch die Wurzeln und der daraus resultierenden Anreicherung der TFA mit steigendem Nadelalter war nur an einem Standort (Wackersdorf) vorhanden. Bei anderen Standorten (Mainleus, Plattling, Passau, Burghausen) war nach einer TFA-Anreicherung von Juli 1998 bis Januar 1999 eine TFA-Abreicherung relativ zu den Vormonaten während der Wachstumsperiode der neuen Nadeln ab April 1999 zu beobachten (Abb. 31). Ein Stofftransport von TFA zusammen mit Nährstoffsalzen aus den 98er-Nadeln in die neuen 99er-Nadeln könnte für diese relative TFA-Abreicherung der 98er-Nadeln in

der Wachstumsphase der 99er-Nadeln verantwortlich gewesen sein. Die anderen Standorte zeigten tendenziell höhere TFA-Gehalte im Juli 1998, Januar 1999 und Juli 1999 (Jahrgang 98). Erhöhte Transpirationsraten durch verstärkte Sonneneinstrahlung bei gleichzeitig verringerter Wasseraufnahme durch die Wurzeln wegen geringer Bodenfeuchte (im Juli 1998/99) oder Bodenfrost (im Januar 1999) könnten zu der beobachteten Erhöhung der Gehalte des nichtflüchtigen TFA relativ zur Masse der Fichtennadeln geführt haben (Abb. 31).

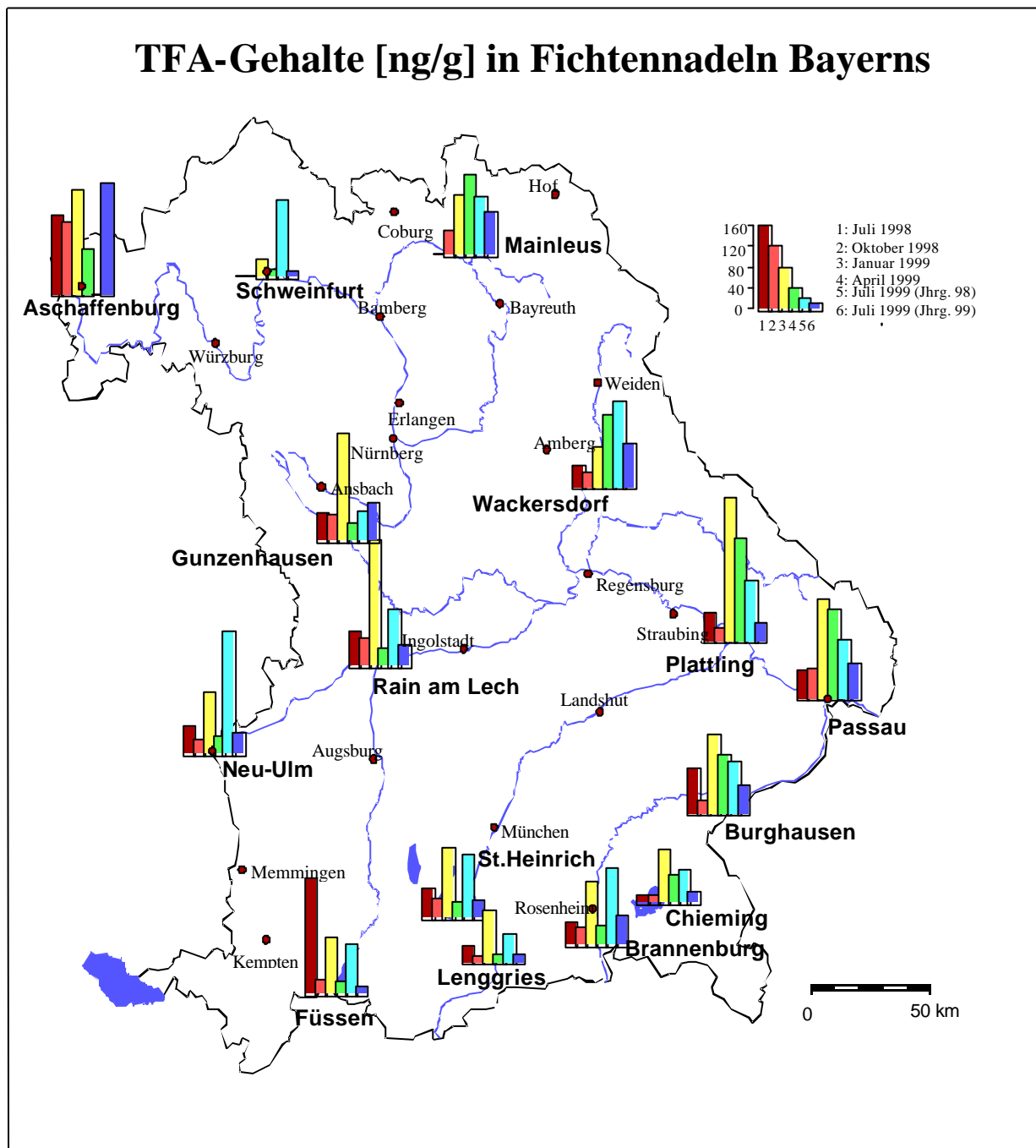


Abb. 31: TFA in Fichtennadeln 1998/99 [ng/g]

3.3 Halogenacetate in finnischen Kiefernadeln 1999

In den finnischen Proben wurden in allen Proben die TFA- und TCA-Gehalte bestimmt. In einigen der Proben konnten auch die MCA-Gehalte quantifiziert. Die Fehlerbalken in allen Diagrammen stellen die einfache Standardabweichung dar ($n=3$). Die Konzentrationen sind in ng/g Nadelfrischgewicht angegeben.

3.3.1 Trifluoracetat (TFA)

Die TFA-Gehalte in den finnischen Proben lagen zwischen 7 ng/g (Pihtipudas 1) und 121 ng/g (H2). Im Mittel hatten die finnischen Kiefernadeln einen TFA-Gehalt von 54 ng/g (Abb. 32) und lagen damit auf einem niedrigerem Niveau als die bayerischen Fichtennadeln mit einer mittleren TFA-Konzentration von 85 ng/g (Juli 98 - Juli 99). Die schwächere Besiedelung Finnlands und die damit geringere industrielle Hintergrundbelastung könnten die Ursache für die geringeren TFA-Gehalte gewesen sein.

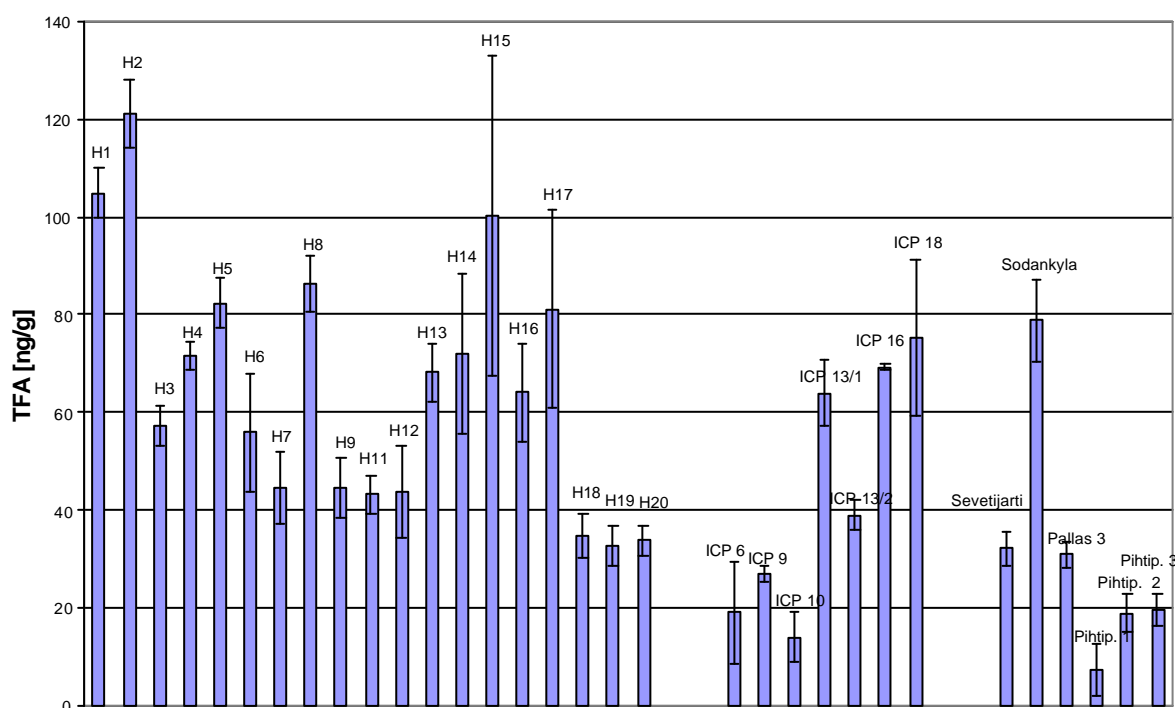


Abb. 32: TFA in finnischen Kiefernadeln 1999 [ng/g]

3.3.2 Trichloracetat (TCA)

Die TCA-Gehalte in den finnischen Proben lagen zwischen 2 ng/g (ICP 10) und 62 ng/g (H 15). Im Mittel hatten die finnischen Kiefernnadeln einen TCA-Gehalt von 23 ng/g (Abb. 33). Die TCA-Konzentrationen lagen damit deutlich höher als in den bayerischen oder schweizerischen Koniferennadeln (Kap. 3.4.2), was schon in früheren Studien beobachtet wurde [Stahl 1998]. Dies kann durch den sogenannten „globalen Kühlschrank-Effekt“ begründet werden, der auch bei den polychlorierten Biphenylen (PCBs) beobachtet wurde [Ballschmiter 1992]. Die in Finnland vorherrschenden geringen Temperaturen führen zu einer Anreicherung der flüchtigen Vorläufersubstanzen von TCA (z.B. Trichlorethen) in der Atmosphäre dieser kälteren Region.

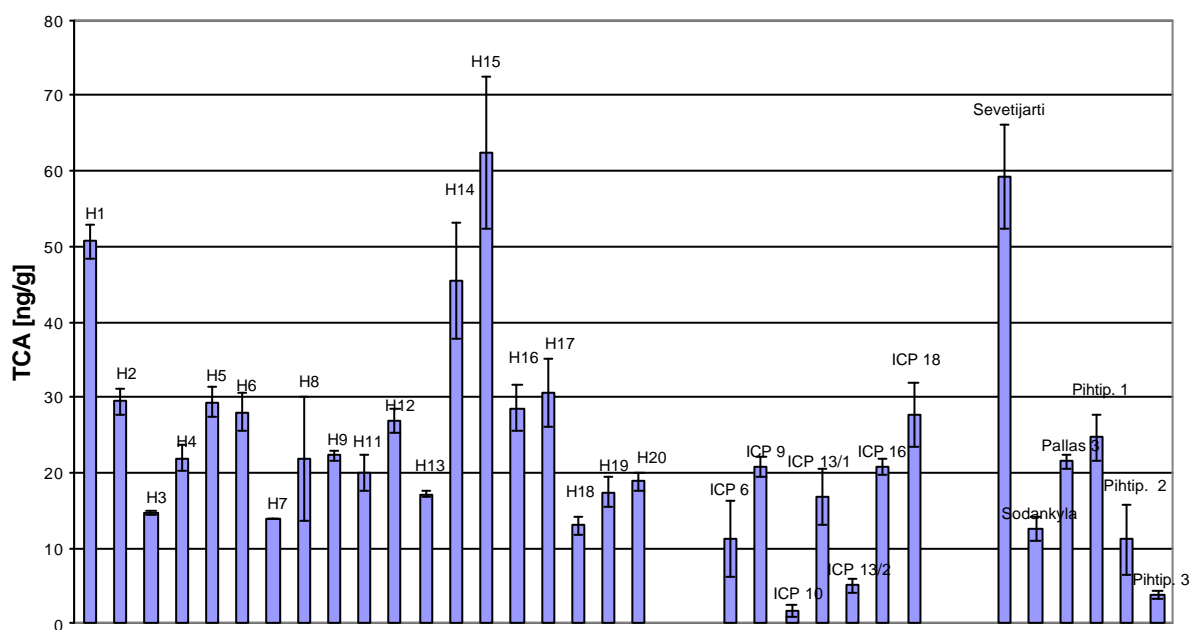


Abb. 33: TCA in finnischen Kiefernnadeln 1999 [ng/g]

3.3.3 Monochloracetat (MCA)

Aufgrund einer kurzzeitig aufgetretenen starken Blindwerterhöhung von MCA, konnten nur in einer Probenreihe die MCA-Gehalte quantifiziert werden. Eine Wiederholungsanalyse war mangels ausreichender Probenmenge nicht durchführbar. Die MCA-Gehalte in den finnischen Proben lagen zwischen 4 ng/g (H 6) und 18 ng/g (H 5). Im Mittel hatten die finnischen Kiefernadeln einen MCA-Gehalt von 10 ng/g (Abb. 34). Die MCA-Gehalten lagen damit im gleichen Bereich wie in Koniferennadeln der Schweiz 1999 (Kap. 3.4.3) und Bayerns 1997/98.

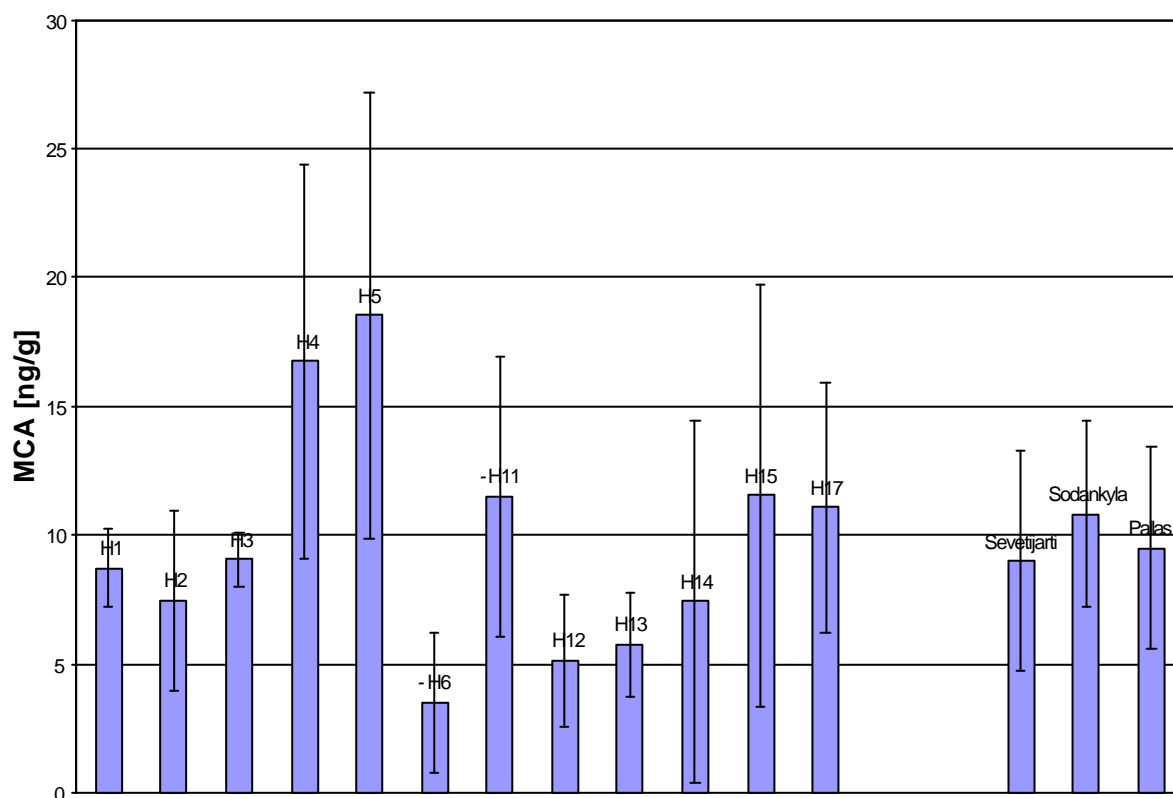


Abb. 34: MCA in finnischen Kiefernadeln 1999 [ng/g]

3.4 Halogenacetate in schweizerischen Koniferennadeln 1999

In den schweizerischen Proben wurden in allen Proben die TFA- und TCA-Gehalte bestimmt. Die MCA-Gehalte lagen nur für Alptal, Beatenberg, Lens und Nationalpark über der Nachweisgrenze. Alle anderen Halogenacetate lagen in diesen Proben unterhalb der Nachweisgrenze.

3.4.1 Trifluoracetat (TFA)

Die TFA-Gehalte der Einzelproben lagen zwischen 15 ng/g (Beatenberg) (Abb. 35) und 1925 ng/g (Visp) (Abb. 36). Das Gebiet mit den im Mittel geringsten TFA-Konzentrationen ist Celerina mit 35 ng/g, das Gebiet mit den im Mittel höchsten TFA-Gehalten ist Visp mit 1040 ng/g (Abb. 35/36; Tab. 19).

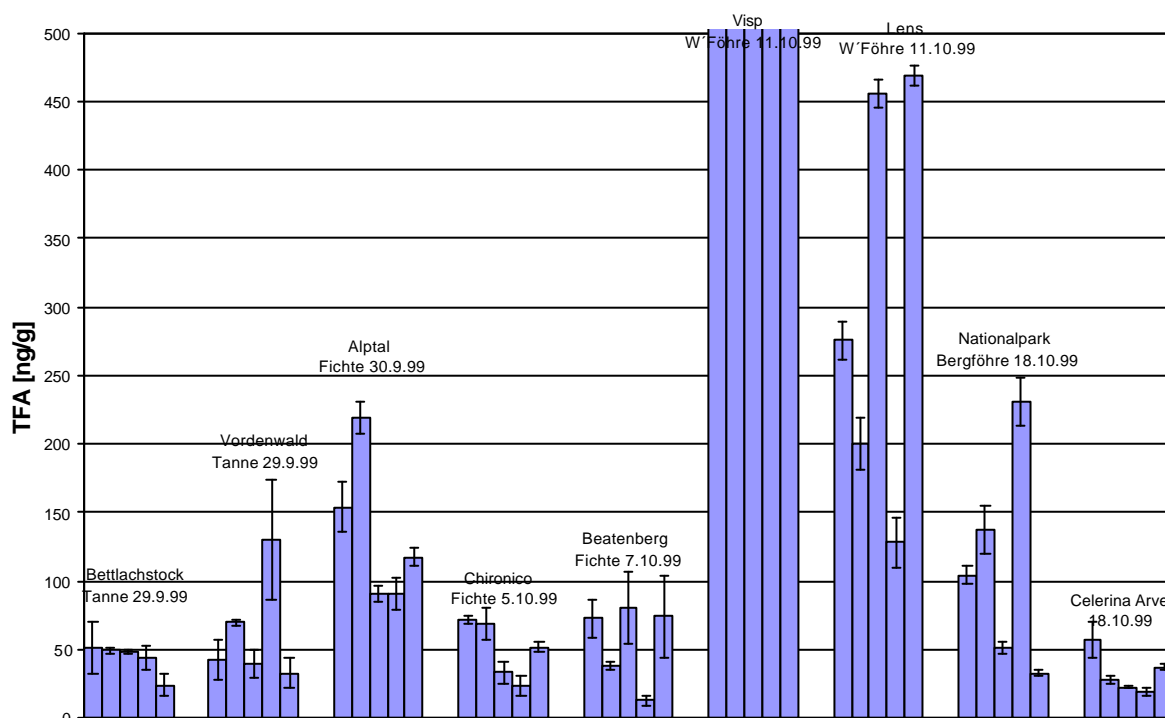


Abb. 35: TFA-Gehalte in schweizerischen Koniferennadeln in ng/g Frischgewicht (vergrößerte Darstellung).

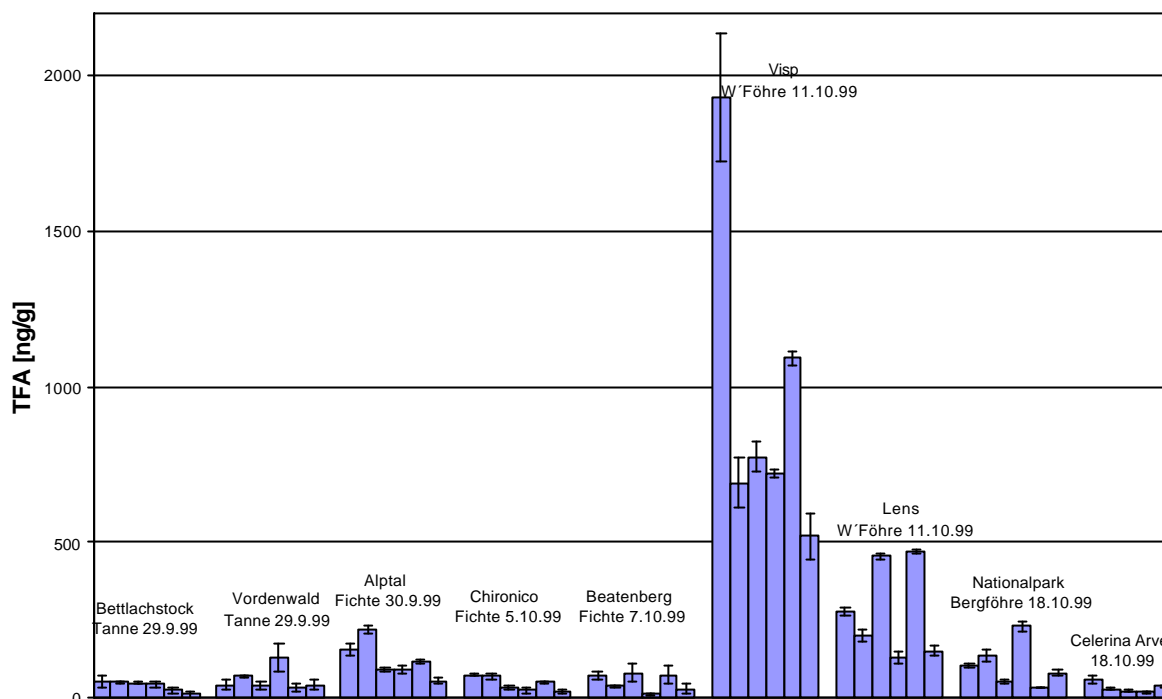


Abb. 36: TFA-Gehalte in schweizerischen Koniferennadeln in ng/g Frischgewicht.

Tab. 19: TFA-Konzentrationen in Koniferennadeln der Schweiz [ng/g] (n=3).

Standort	Mittel der TFA-Gehalte [ng/g]	s.d. des Mittelwertes [ng/g]	s.d. der Einzelproben im Mittel [ng/g]
Bettlachstock	45	10	10
Vordenwald	65	40	15
Alptal	135	55	10
Chironico	50	20	5
Beatenberg	55	30	15
Visp	1040	520	75
Lens	305	150	15
Nationalpark	110	80	10
Celerina	35	15	5

Koniferennadeln der Standorte Visp und Lens, die in dem industriell geprägten Rhonetal liegen, hatten mit im Mittel 1040 bzw. 305 ng/g deutlich höhere TFA-Gehalte als alle anderen beprobten Koniferen (Maximum in Bayern: 275 ng/g). Die in Visp ansässige chemische Industrie könnte als Emittent von TFA in Frage kommen. Die klimatischen Standortbedingungen (Tab. 4) der schweizerischen Probenahmestellen schienen im Vergleich zu den anthropogenen Einflüsse nur eine untergeordnete Rolle gespielt zu haben.

3.4.2 Trichloracetat (TCA)

Die TCA-Konzentrationen der Einzelproben lagen zwischen 1 ng/g (Vordemwald) und 12 ng/g (Alptal). Das Gebiet mit den im Mittel geringsten TCA-Konzentrationen war Visp mit 2 ng/g, das Gebiet mit den im Mittel höchsten TCA-Gehalten war Alptal mit 8 ng/g (Abb. 37; Tab. 20). Die TCA-Gehalte in den schweizerischen Koniferen-Nadelproben 1999 lagen insgesamt etwas niedriger als in den bayerischen Fichtennadelproben 1997/98. Der Unterschied könnte ein weiteres Indiz für die stetige Abnahme der atmosphärischen TCA-Gehalte in den letzten Jahren aufgrund von Einsatzbeschränkungen der TCA-Vorläufersubstanzen, den chlorierten Ethanen, sein [Klein 1997]. Auswirkungen von klimatische Standortbedingungen (Tab. 4) auf die TCA-Gehalte der Koniferennadeln konnten nicht festgestellt werden.

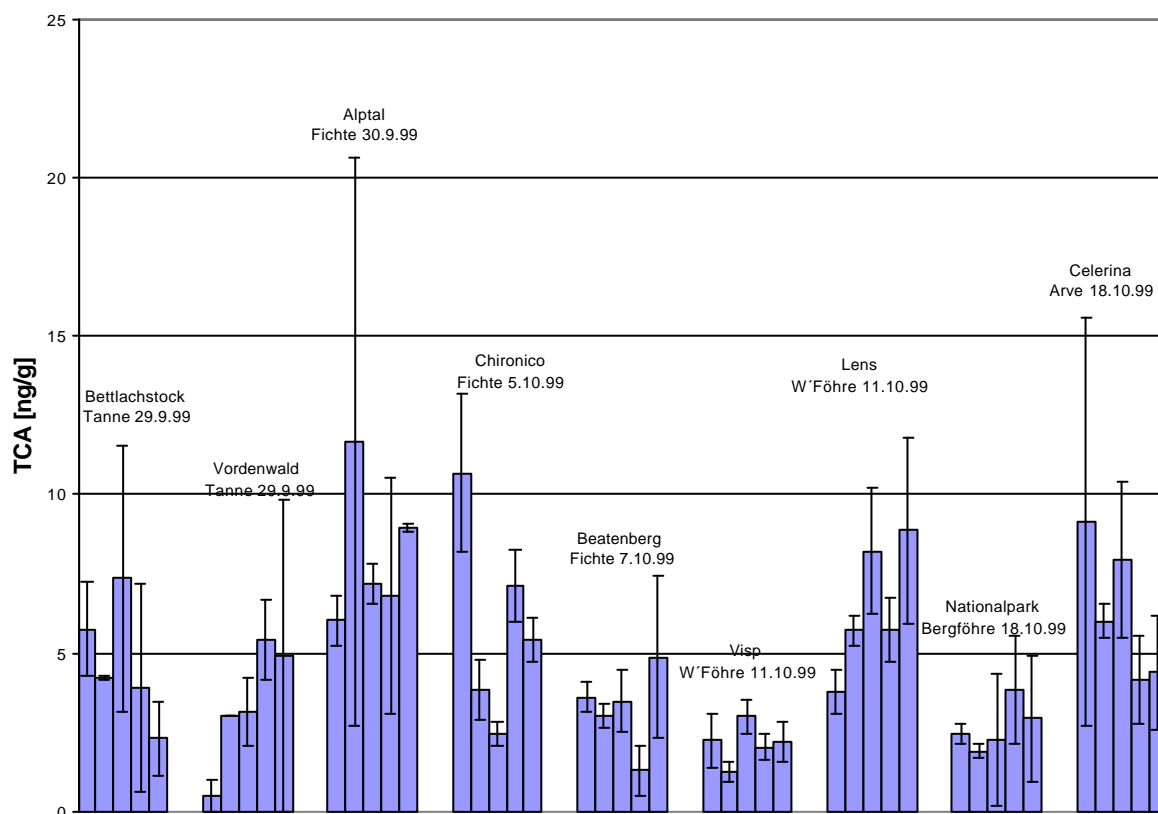


Abb. 37: TCA-Gehalte in schweizerischen Koniferennadeln in ng/g Frischgewicht.

Tab. 20: TCA-Konzentrationen in Koniferennadeln der Schweiz [ng/g] (n=3).

Standort	Mittel der TCA-Gehalte [ng/g]	s.d. des Mittelwertes [ng/g]	s.d. der Einzelproben im Mittel [ng/g]
Bettlachstock	5	2	2
Vordemwald	3	2	2
Alptal	8	2	3
Chironico	6	3	1
Beatenberg	3	1	1
Visp	2	1	1
Lens	6	2	1
Nationalpark	3	1	1
Celerina	6	2	3

3.4.3 Monochloracetat (MCA)

Die MCA-Konzentrationen der Einzelproben lagen zwischen 1 ng/g (Beatenberg) und 13 ng/g (Lens). Das Gebiet mit den im Mittel geringsten MCA-Konzentrationen ist Beatenberg mit 3 ng/g, das Gebiet mit den im Mittel höchsten MCA-Gehalten ist Lens mit 7 ng/g (Abb. 38). Die MCA-Konzentrationen in schweizerischen Koniferennadeln lagen damit ebenfalls auf dem niedrigen Niveau der bayerischen und finnischen Fichtennadeln. Auch für MCA, konnten wie schon für TCA und TFA keine Tendenzen in Relation zu den klimatischen Standorteigenschaften gefunden werden.

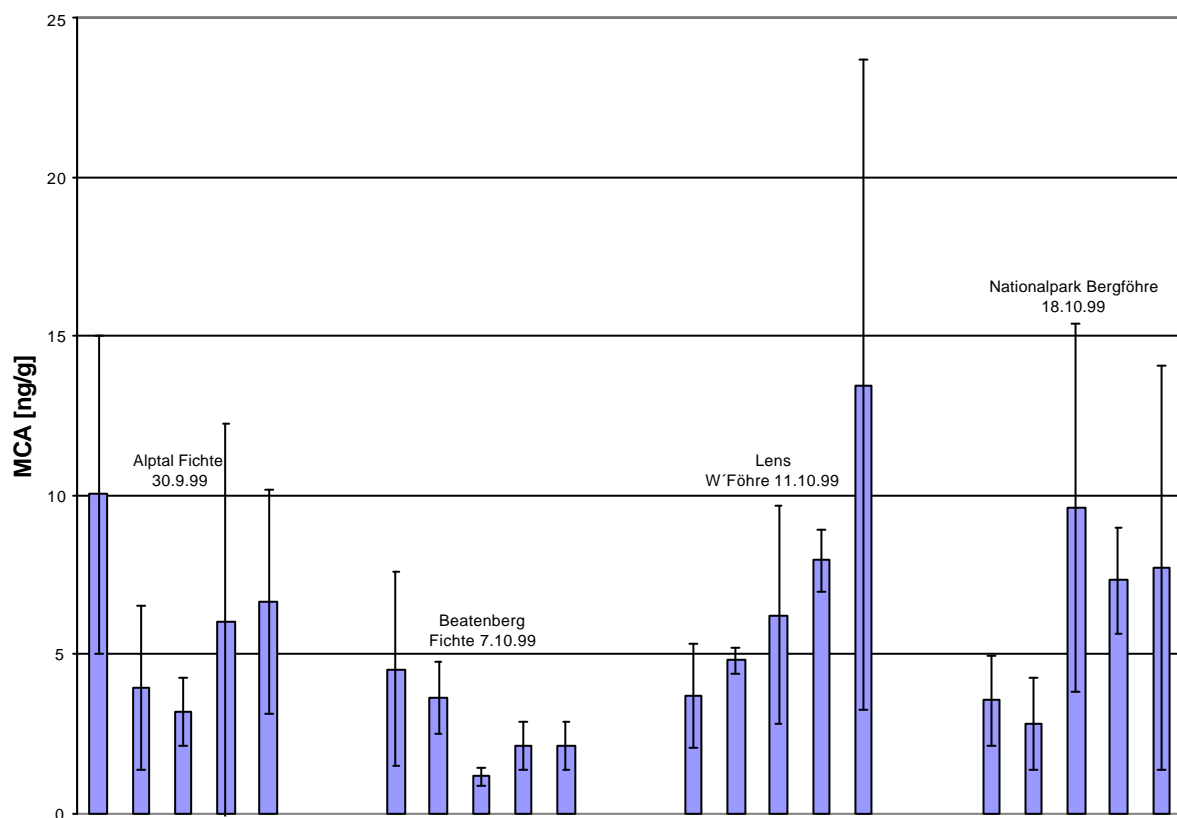


Abb. 38: MCA-Gehalte in schweizerischen Koniferennadeln in ng/g Frischgewicht.

3.5 TFA im Niederschlag (Schnee, Regen) 1998/99 in Bayern

An 14 Standorten (außer Burghausen) konnte während der Probenahmefahrt am 12./13./14. Januar 1999 frisch gefallener Schnee beprobt werden (Windrichtung war West-Nordwest). Bei Chieming konnte wegen geringer Probenmenge nur eine Einfachbestimmung durchgeführt werden. Der höchste TFA-Gehalt wurde mit 60 ng/kg Schnee in Brannenburg gefunden, der niedrigste mit 5 ng/kg Schnee in Mainleus (*Abb. 39*). Im Vergleich zu den Schneeproben aus dem Großraum Nürnberg / Erlangen (*Abb. 40*) waren alle Proben außer denen von Chieming und Brannenburg gering belastet (<20 ng/kg). Die Einfachbestimmung von Chieming lag mit 33 ng/kg deutlich höher und ließ eine nahe gelegene TFA-Quelle vermuten. Fast doppelt so stark belastet ist der Schnee von Brannenburg. Mit 60 ng/kg lag der Wert knapp über den höchsten TFA-Schneegehalten des Ballungsraumes Nürnberg / Fürth / Erlangen, die am 10. Dezember 1998 gesammelt wurden. Dort konnten die Schneeproben in vier Gruppen mit unterschiedlicher Belastung eingeteilt werden. Die Gruppe mit den am niedrigsten belasteten Schneeproben lag im Bereich bis 10 ng/kg Schnee (3 Standorte), die nächst höher belasteten Proben im Bereich von 15-20 ng/kg (17 Standorte), noch höher belastete Proben konnten einer Gruppe im Bereich von 30-35 ng/kg (3 Standorte) zugeordnet werden und die am stärksten mit TFA belasteten Schneeproben lagen im Bereich von 50-55 ng/kg (3 Standorte). Geht man von einem schnellen Ausfrieren direkt emittierter, gasförmiger TFA aus und berücksichtigt die westliche Windrichtung zur Zeit der Probenahme, so könnte es sich bei den höchstbelasteten Probenahmeorten um quellennahe Standorte gehandelt haben, wobei die Quellen selbst etwas weiter westlich lagen. Diese These stimmt auch mit der räumlichen Verteilung der etwas schwächer belasteten Probenahmeorte mit TFA-Konzentrationen von 30-35 ng/kg Schnee überein, die östlicher der am stärksten belasteten Probenahmeorte lagen, da durch weiteres „Ausfrieren“ von atmosphärischen TFA mit wachsender Entfernung zur Emissionsquelle in Windrichtung auch die Gehalte im Schnee abgenommen hätten. Ein Vergleich der Lage der höchstbelasteten Probenahmeorte mit der dort ansässigen Industrie ergab, dass in der Nähe (und etwas westlich) von allen "Hotspots" Maschinenbau-Firmen ansässig waren. Teflon-Spray, welches zum Schutz von Metalloberflächen beim Schweißen verwendet wird, zersetzt sich unter

thermischer Belastung zu gasförmiger TFAA [Ellis 2001a] und kann mit der Abzugsluft in die Atmosphäre emittiert werden.

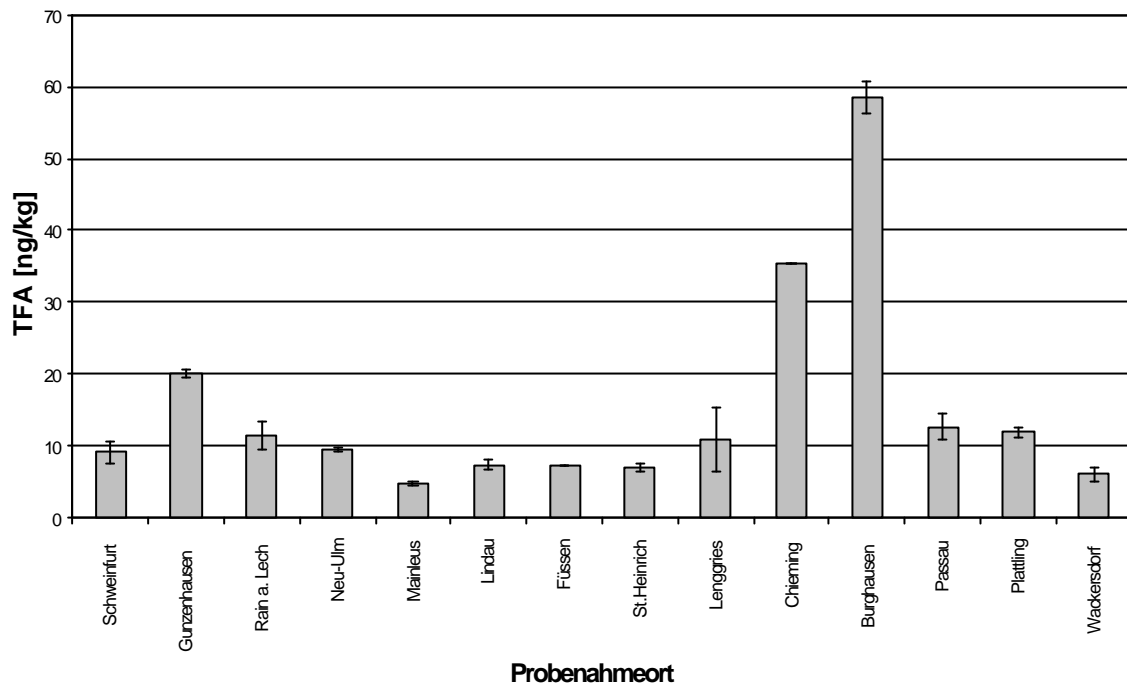


Abb. 39: TFA-Gehalte [ng/kg] in Schnee an bayerischen Standorten (13. Januar 1999).

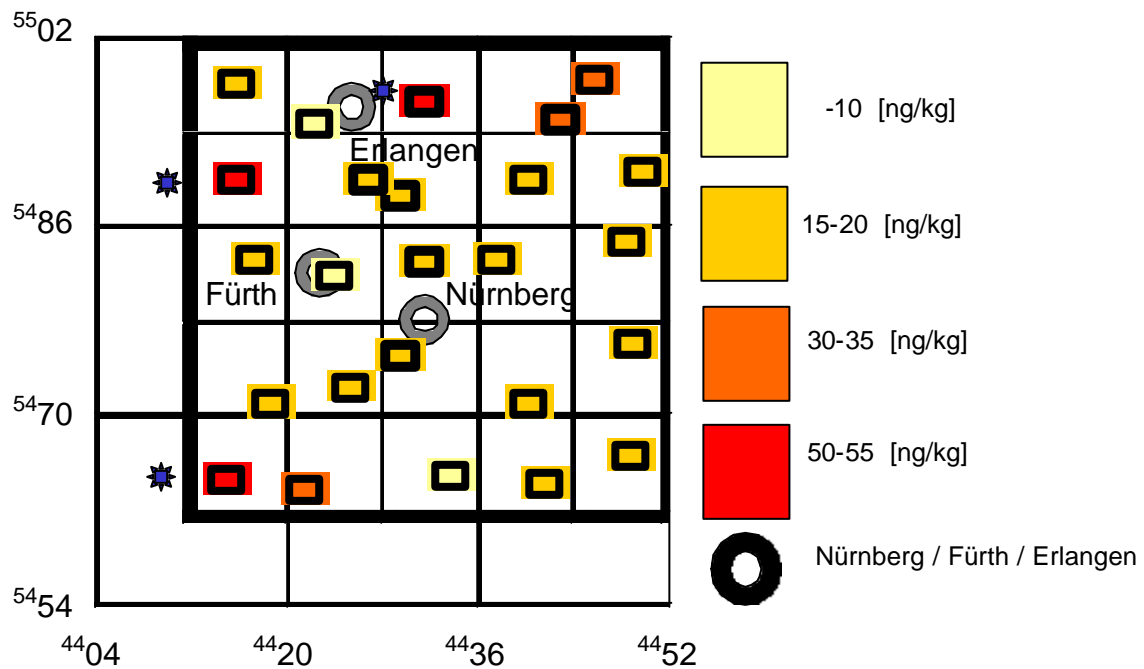


Abb. 40: TFA in Schnee [ng/kg] im Bereich N/FÜ/ER am 10. Dezember 1998.
Probenahmepunkte und Maschinenbaubetriebe

Am 7. Oktober 1998 und am 7. April 1999 konnten während der Probenahmefahrt Regenproben genommen werden. Im beprobten Regen wurden TFA-Gehalte im Bereich von 39 bis 115 ng/L gefunden (Abb. 41) und lagen damit höher als die TFA-Gehalte im Schnee. Das Auswaschen von TFA aus der Atmosphäre durch Regen scheint somit effektiver zu sein, als das „Ausfrieren“ von TFA mit Schnee.

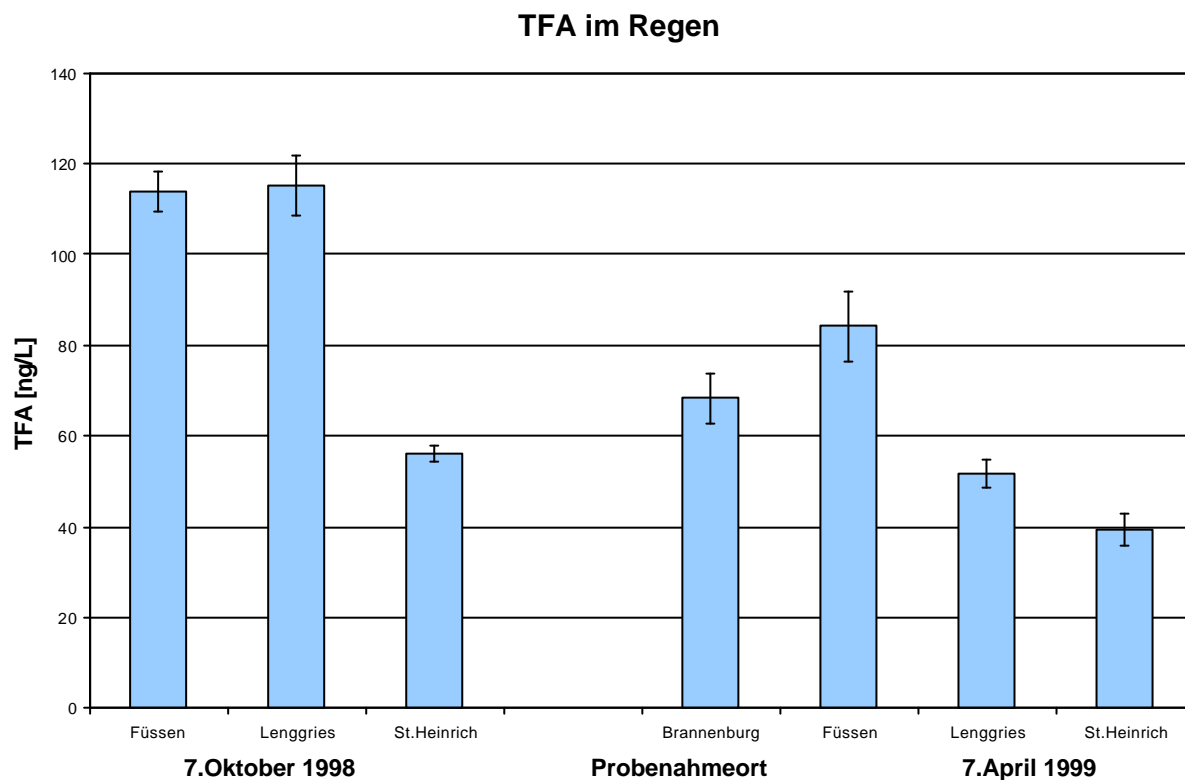


Abb. 41: TFA-Gehalte [ng/L] im Regen ($n=3$).

3.6 TFA in Oberflächenwasser 1998/99 in Bayern

Von Oktober 1998 bis Juli 1999 wurden vierteljährlich die Flüsse Main, Donau, Isar und Inn an ihren bayerischen Ober- und Unterläufen beprobt und die TFA-Gehalte analysiert (Abb. 42 und 43).

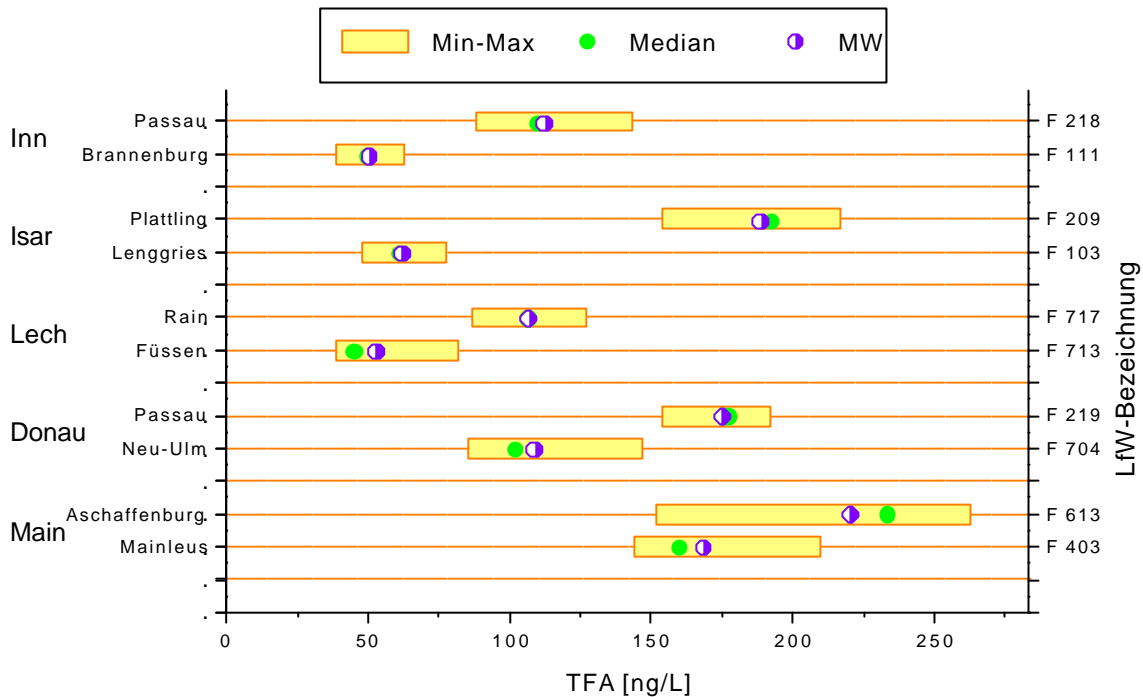


Abb. 42: TFA-Gehalte [ng/L] in bayerischen Flüssen 1998/99.

Der am stärksten belastete Fluss Bayerns war der Main. Bereits am Oberlauf (Mainleus) hatte das Wasser des Mains höhere TFA-Gehalte (145 - 210 ng/L) als das in den Oberläufen der anderen Flüsse. Am Unterlauf (Aschaffenburg) lagen die Werte zwischen 150 und 265 ng/L. Im Oberlauf hatten der Inn (40 - 80 ng/L bei Brannenburg) und der Lech (40 - 80 ng/L bei Füssen) die niedrigsten TFA-Gehalte; leicht höhere TFA-Werte hatte die Isar im Oberlauf bei Lenggries (50 - 80 ng/L). Die niedrigsten TFA-Werte im Unterlauf wiesen Lech (90 - 125 ng/L bei Rain) und Inn (90 - 145 ng/L bei Passau) auf. Einheitliche jahreszeitliche Tendenzen waren nicht zu erkennen (Abb. 43). Die TFA-Gehalte schienen also mehr durch jahreszeitlich unabhängige, direkte Einleitungen von Abwässern beeinflusst gewesen zu sein.

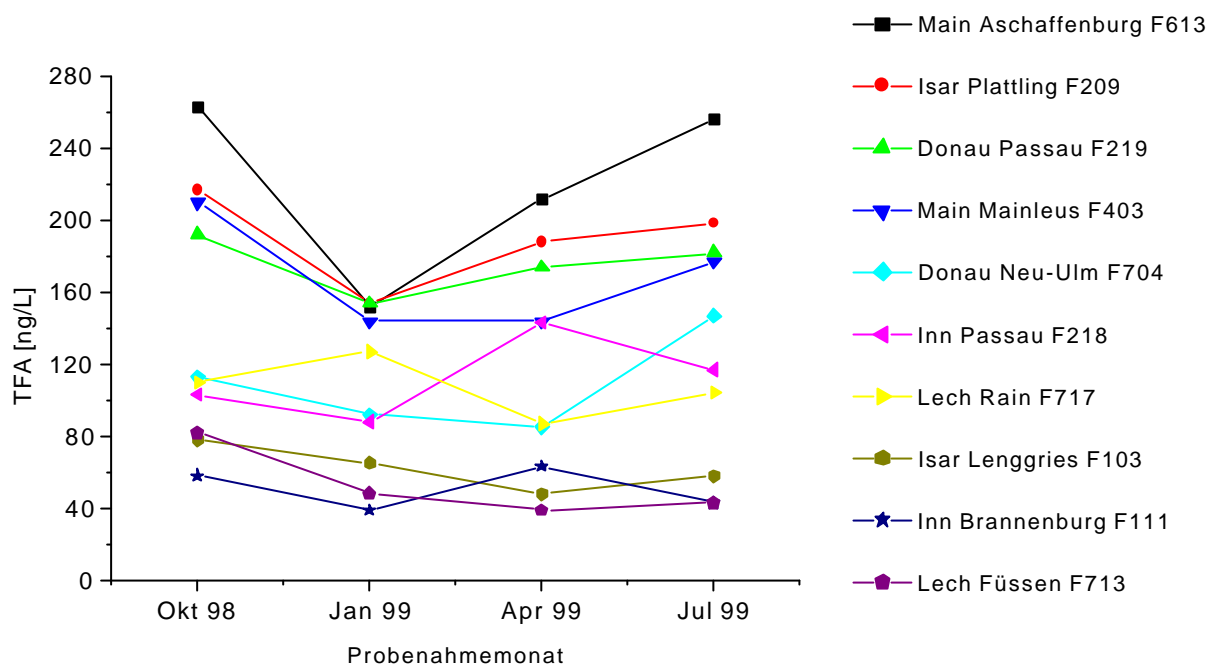


Abb. 43: Zeitlicher Verlauf der TFA-Gehalte in bayerischen Flüssen.

Tab. 21 zeigt die Gehalte an TFA in den beprobten bayerischen Seen. Während die natürlich entstandenen Seen (Bodensee, Starnberger See, Chiemsee) im Mittel ähnliche TFA-Gehalte (70 ng/L) hatten, die den durchschnittlichen Konzentrationen im Regen entsprachen, hatte der künstliche, vor etwa 10 Jahren angelegte Altmühlsee wesentlich höhere Gehalte (170 – 460 ng/L). Die großen Schwankungen waren vermutlich auf langsame Durchmischung des Seewassers nach Regenfällen zurückzuführen (Januar, April und Juli 99), da nur das oberflächennahe Wasser beprobt wurde. Der wirkliche TFA-Gehalt des gesamten Altmühlsees muss demnach am ehesten den höheren TFA-Gehalten zugeordnet werden, also etwa 450 ng/L. Überschwemmung von anthropogen genutzter Landfläche könnte zur Freisetzung von gut wasserlöslichem, deponierten TFA aus Boden und Biomasse geführt haben. Bei einem Volumen von 13,5 Mio. m³ des Altmühlsees, entspräche dies einer Gesamtmenge von etwa 6 kg TFA. Wendet man den durchschnittlichen Gehalt der anderen bayerischen Seen von 70 ng/L auf den Altmühlsee an, so reduziert sich die möglicherweise aus der überschwemmten Landfläche freigesetzte TFA-Menge auf etwa 1 kg. Bei einer See-Fläche von 3,3 km², ergäbe sich theoretisch eine durchschnittliche Belastung der Erdoberfläche in dieser Region von 300 µg TFA/m².

Tab. 21: TFA-Gehalte in bayerischen Seen.

	Jul 98	Okt 98	Jan 99	Apr 99	Jul 99	Volumen
	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[10 ⁶ x L]
Altmühlsee	465	455	165	190	330	13500
Bodensee	80	80	50	-	-	50000
Starnberger See	80	60	60	50	75	3000
Chiemsee	120	65	65	60	75	2050

3.7 TFA im Mittelatlantik und Antarktischen Ozean 1998/99

Es wurden unabhängig von der Tiefe TFA-Gehalte von etwa 200 ng/L in allen Wasserproben des Mittelatlantik (*Tab. 22*) und des antarktischen Ozeans (*Tab. 23*) gefunden. Da es Zweifel gab, ob es sich hierbei wirklich um TFA aus den Ozeanen handelte, wurden umfangreiche Maßnahmen getroffen, indem man mögliche Quellen von Verunreinigungen mittels Kontrollproben aufzudecken versuchte und sorgfältig GC-Retentionszeiten und Massenspektren verglich.

Außerdem wurden die Konzentrationen von FCKW-11 und FCKW-12 in parallel genommenen Proben des Mittelatlantik bestimmt. Das Alter des Wassers wurde über die FCKW-12 Gehalte [Doney 1992] berechnet [Walker 2000] und war in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die auf der Basis von FCKW-11 ermittelt wurden (*Tab. 22*). Diese Daten erlauben Abschätzungen von Zeiträumen während derer Sub-Oberflächenwasser von dem Kontakt mit der Atmosphäre isoliert wurde. Die FCKW-12 Konzentrationen in den Proben die an der Oberfläche und bis hinab zu einer Tiefe von 120 m gesammelt wurden, entsprachen den Konzentrationen aus dem Gleichgewicht mit der darüber liegenden Atmosphäre und somit wurde dafür ein Alter von weniger als 5 Jahren (bzw. weniger als 10 Jahren bei FCKW-11) bestimmt. Bei Wasserproben die in Tiefen zwischen 380 m und 1000 m gesammelt wurden konnte ein Anstieg des Alters bestimmt werden. Die Proben, welche in abyssalischen Tiefen (4000 m and 4150 m) genommen wurden, waren praktisch frei von FCKW und hatten daher nur minimalen Kontakt mit der Atmosphäre in den letzten 60 Jahren (bzw. in den letzten 67 Jahren bei FCKW-11), also in der Zeitperiode, seit der es FCKWs in der Atmosphäre gibt. Abyssalisches Wasser in dieser Region des Mittelatlantik scheint älter als 60 Jahre alt zu sein, da es isoliert vom Oberflächenwasser ist, welches seinen Ursprung in höheren Schichten des Mittelatlantik besitzt und entlang der westlichen Randzone fließt [Smethie 2000].

Die Probenahme-Stellen im antarktischen Ozean liegen alle im pelagischen Wasser der antarktischen Polarfront. Bei den dort auftretenden Wassermassen handelt es sich zum einen um (i) antarktisches Oberflächenwasser (AASW) welches erst vor Kurzem mit der Atmosphäre im Austausch stand, zum anderen um (ii) circumpolares

Tiefenwasser (CDW) welches eine dicke, nur wenig im Austausch mit anderen Schichten stehende Schicht unter dem AASW ist, die über dem (iii) kalten und dichten antarktischen Bodenwasser liegt, welches aus komplexen Austauschprozessen rund um dem antarktischen Ozean stammt [Sievers 1988; Orsi 1999]. Während dieser Probenahme wurden keine FCKW-Messungen an der Wassersäule durchgeführt. Jedoch wurden bereits früher FCKWs in dieser Region bestimmt. Während einer Expedition des deutschen Forschungsschiffes Polarstern 1985 [Schlosser 1991] wurden hohe Gehalte (FCKW-11: 550 pg/L) in den oberen 200 m der Wassersäule gefunden, infolge von Austausch mit der Atmosphäre im Laufe der letzten paar Jahre. Die FCKW-Gehalte nahmen in der CDW-Schicht ab (FCKW-11: < 7 pg/L), was für eine Isolierung von der Atmosphäre für einige Jahrzehnte sprach.

Während die zur Altersbestimmung herangezogenen FCKWs und die ebenfalls untersuchten biologisch aktiven Substanzen Sauerstoff, Phosphat, Silikat und Nitrat alle große vertikale Gradienten zeigten, blieben die TFA-Gehalte über die ganze Wassersäule des Mittelatlantik und des antarktischen Ozeans scheinbar konstant. Daraus lässt sich auf signifikante vorindustrielle TFA-Quellen und nur langsame in-situ Abbau- und/oder Senkungsprozesse während der letzten Jahrhunderte oder längerer Zeitperioden schließen.

Die vorliegende Tatsache der gleich verteilten TFA-Gehalte in diesen Ozeanwasserproben, zusammen mit schon früher durchgeführten Analysen [Wallington 1996] von Meerwasserproben aus anderen Regionen des Süd- und Mittelatlantiks, als auch des Pazifiks lassen darauf schließen, dass die TFA-Gehalte in Meerwasser weltweit bei etwa 200 ng/L liegen und dem Salinitäts-Muster folgen; z.B. zeigten Proben aus der Ostsee nur einen TFA-Gehalt von 40 ng/L, entsprechend dem geringeren Salzgehalt. Geht man einen durchschnittlichen Gehalt der Ozeane an TFA von 200 ng/L aus, so lässt sich für die gesamte Menge an TFA in den Ozeanen mit einem Volumen von $1,34 \cdot 10^{21}$ L ein globales Budget von 268 Millionen Tonnen extrapolieren. TFA scheint also ein natürlicher ionischer Bestandteil im Wasser der Ozeane zu sein, was nahe legt, dass möglicherweise eine kontinuierliche Freisetzung auf niedrigem Niveau durch geologische oder biologische Quellen über einen großen Zeitraum hinweg für die heutigen Gehalte an TFA verantwortlich ist [Frank 2002].

Tab. 22: Altersbestimmung und TFA-Gehalte des Meerwassers im Mittelatlantik in verschiedenen Tiefen (29./30. Jan. 1998).

Tiefe [m]	TFA Konz. \pm s.d. (n=6) [ng/L]	FCKW-12 ermitteltes Alter [a]	FCKW-11 ermitteltes Alter [a]
0	190 \pm 10	(<5)	(<10)
2	200 \pm 8	-	-
40	210 \pm 12	(<5)	(<10)
120	205 \pm 16	(<5)	(<10)
380	210 \pm 6	12	14
1000	205 \pm 16	46	42
4000	195 \pm 16	>60	>67
4150	200 \pm 16	>60	>67

Tab. 23: TFA-Gehalte des Meerwassers im Antarktischen Ozean in verschiedenen Tiefen (nördlich von Elephant-Island).

Tiefe [m]	60,6 °S, 56,5 °W 19./25. Jan. 1998 Konz. \pm s.d. (n = 3) [ng/L]	60.5 °S, 56 °W 23./26. Jan. 1999 Konz. \pm s.d. (n = 3) [ng/L]
10	195 \pm 22	210 \pm 27
50	185 \pm 10	220 \pm 26
100	195 \pm 8	205 \pm 22
200	195 \pm 6	170 \pm 28
500	205 \pm 10	-
750	195 \pm 12	190 \pm 21
10	195 \pm 6	165 \pm 28
50	200 \pm 12	205 \pm 24
100	200 \pm 6	205 \pm 29
200	-	190 \pm 19
500	200 \pm 10	-
750	200 \pm 22	205 \pm 18
1000	205 \pm 6	-
1500	220 \pm 13	-
2000	210 \pm 6	-

3.8 TFA im Mittelmeer 2001 bei Milos

Die Beprobung des Meerwassers in der Nähe der hydrothermalen Quellen von Milos (Griechenland) sollte zeigen, ob die dort aus dem Erdinnern ausströmenden Stoffströme (u.a. wurde Fluoridemission nachgewiesen) einen geologischen Beitrag zu dem im Meerwasser gefundenen TFA liefern. Die ermittelten TFA-Gehalte wurden nach Blindwertabzug auf die nächsten 5 ng gerundet (*Tab. 24*). Diese Rundung wurde ebenso bei den zugehörigen Standardabweichungen durchgeführt. Bei zwei Proben (M1 und M5) kam es zu einer Salzfällung bei der Etherzugabe während der Aufarbeitung. Diese beiden Proben hatten im Vergleich zu den Anderen die niedrigsten Gehalte mit 180 und 130 ng/L, was durch Mitfällung des TFA verursacht worden sein könnte. Die anderen Proben hatten TFA-Gehalte zwischen 190 und 265 ng/L.

Tab. 24: TFA-Gehalte bei Milos im Mittelmeer (n=3).

Probenbezeichnung	TFA-Gehalt [ng/L]	s.d. [ng/L]
M1	180	20
M2	210	20
M3	225	20
M4	235	10
M5	130	15
M6	255	20
M7	265	10
M8	240	20
M9	235	15
M10	215	15
M11	255	20
M12	200	15
M13	225	15
M14	215	15
M15	190	15
M16	210	15
M17	200	20
M18	220	25
M19	245	30
M20	240	30
M21	220	30

Ein Vergleich mit denen durch die Arbeitsgruppe Schöler bestimmten Fluorid-Gehalten und den Abständen zu submarinen Quellen (persönliche Mitteilungen), ergab einen umgekehrt proportionalen Zusammenhang mit den TFA-Gehalten. Also

bei abnehmenden Abstand zur Quelle und in der gleichen Richtung zunehmenden Fluorid-Gehalten, abnehmende TFA-Gehalte. Dieser sich genau anders herum als erwartet ergebende Zusammenhang lässt sich zum einen damit erklären, dass die untersuchten geothermen Quellen kein TFA freisetzen und die im umgebenden Meerwasser vorhandenen TFA-Gehalte verdünnen oder zum anderen durch die auftretende Geothermie (mehr als 100 °C), TFA in die Atmosphäre austreiben. Jedoch ist trotz dieser wahrscheinlichen Sachlagen eine, im Vergleich zum umgebenden Meerwasser, geringe Freisetzung von TFA möglich, die aufgrund des hohen TFA-Hintergrundes nicht nachweisbar ist. Gleichartige hydrothermale Quellen, die an Land entspringen und deswegen nicht das Problem des hohen TFA-Hintergrundes haben, könnten Aufschluss über ihren Beitrag zu noch unbekannten TFA-Quellen liefern.

3.9 Halogenacetate in Bodenproben aus Kanada

Bei den kanadischen Bodenproben konnte in allen Proben TFA, MFA und TCA bestimmt werden. DFA, MCA und DBA konnten nur in Böden aus Bracebridge und Wainfleetbog quantifiziert werden. DCA und MBA konnten in allen außer Labrador bestimmt werden. CDFA-Gehalte lagen in allen Böden unterhalb der Bestimmungsgrenze (<LOQ) oder unterhalb der Nachweisgrenze (<LOD) (Tab. 25).

Boden aus Wainfleetbog hatte außer bei TCA und DBA, die höchsten Halogenacetat-Gehalte aller untersuchten Böden. Auffallend war der hohe Gehalt an MFA von 400 ng/g, welches sonst nur in viel geringeren Konzentrationen in der Umwelt vorkommt. Betrachtet man die weiteren Parameter, die für diese Bodenproben bestimmt wurden, so lässt sich im Vergleich mit den Halogenacetaten feststellen, dass Böden mit hohem Feuchtigkeits- und Kohlenstoffgehalt, stärker mit Halogenacetaten belastet sind, als kohlenstoffarme Böden mit geringerer Feuchtigkeit. Die sehr gute Wasserlöslichkeit und Adsorption an Humusbestandteile mögen Gründe für diese Beobachtung sein. In sandartigen, kohlenstoffarmen Böden (Labrador), kann Wasser zusammen mit z.B. durch Regen eingetragenen Halogenacetaten schnell abtransportiert werden. Der pH-Wert des Bodens scheint bei dieser Untersuchung keinen Einfluss auf die Halogenacetatgehalte gehabt zu haben.

Tab. 25: Halogenacetat-Konzentrationen (bezogen auf Trockengewicht) und weitere Parameter der kanadischen Bodenproben.

c [ng/g] (n=3)	Bracebridge	Labrador	Grimsby	Wainfleetbog
TFA	3,1 ± 0,4	1,1 ± 1,1	1,0 ± 0,3	14,5 ± 1,1
DFA	17 ± 2	(2,3) <LOD	(2,7) <LOQ	18,6 ± 0,3
MFA	10 ± 3	6 ± 5	1,2 ± 0,5	400 ± 12
CDFA	(1,2) <LOQ	(0,1) <LOD	(0,3) <LOD	(0,4) <LOD
TCA	11 ± 2	4,5 ± 4,3	2,1 ± 3,4	8 ± 1
DCA	34 ± 2	(1,8) <LOD	11 ± 6	48 ± 1
MCA	40,8 ± 0,9	(1,3) <LOD	(6,9) <LOQ	60 ± 3
DBA	15 ± 11	(1,1) <LOD	(3,8) <LOQ	5 ± 3
MBA	5,5 ± 0,8	(0,3) <LOQ	40 ± 4	48 ± 1
Wassergehalt*	33 %	2 %	27 %	55 %
pH	5,6	6,8	7,5	4,5
C/N-Verhältnis*	13,5	14,3	12,4	26,8
Kohlenstoffgehalt*	4 %	0,3 %	4 %	41%

* Bestimmung erfolgte durch den Lehrstuhl für Bodenkunde, Universität Bayreuth.

3.10 Bilanzierung von TFA in Bayern

Zur Bilanzierung des TFA-Eintrags in die Flüsse Donau, Main, Lech, Isar und Inn in Bayern, wurden die gemessenen TFA-Konzentrationen mit den entsprechenden Abflussmengen am Probenahmeort multipliziert und auf einen Tag hochgerechnet. *Tab. 26* zeigt die Differenzen des TFA-Imports (beim Eintritt des Flusses nach Bayern) vom TFA-Export (beim Austritt des jeweiligen Flusses aus Bayern) der einzelnen Flüsse. Außerdem wurde in der untersten Zeile die Bilanz des TFA-Eintrags aus der Differenzbildung der entsprechenden Importe und Exporte aller beprobten bayerischen Flüsse errechnet.

Tab. 26: TFA-Eintrag in bayerische Flüsse als Differenz des TFA-Imports und Exports [kg/Tag].

	Oktober 1998	Januar 1999	April 1999	Juli 99
Donau	24,1	16,3	31,6	37,3
Main	4,5	3,2	4,9	2,0
Lech	0,6	0,8	0,7	1,5
Isar	3,8	2,1	4,0	4,2
Inn	6,0	4,4	7,1	6,1
Bayern*	26,3	18,6	34,1	37,5

* (= Main (Aschaffenburg)+Donau (Passau)-Donau (Neu-Ulm)-Lech (Füssen)-Isar (Lenggries)-Inn (Brannenburg))

Ähnliche Berechnungen wurden mit den Gehalten im Regen durchgeführt, um die nasse Deposition an TFA auf Bayern abzuschätzen. Die dazu benötigten Niederschlagsmengen wurden über die Einzugsgebiete der Flüsse am jeweiligen Eintritt und Austritt aus Bayern [Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft 2000] und den Monatsmittelwerte der dazugehörigen Niederschlagshöhen in mm [Deutscher Wetterdienst 1998/1999] errechnet. Zur Berechnung der jährlichen Niederschlagsmenge wurden im Zeitintervall Juli 98 - Juli 99 die Monatsmittelwerte aufsummiert, wobei von Juli 98 und Juli 99 der Mittelwert aus beiden genommen wurde. Die aus der Summe/Differenz der Einzugsgebiete der betrachteten Flüsse abgeleitete jährliche Niederschlagsmenge in Gesamt-Bayern, wurde proportional auf die geographische Fläche Bayerns korrigiert (*Tab. 27*).

Tab. 27: Niederschlagsmengen in Bayern Juli 98 – Juli 99.

		Einzugsgebiet [km ²]	Monatswerte (Aug 98 bis Jun 99 + MW aus Jul 98+99) [mm]	jährliche Niederschlagsmenge von Jul 98-Jul 99 [L]
Donau	Ulm (Import)	7578	915	6,94E+12
Donau	Passau (Export)	76653	1077	8,25E+13
Lech	Schwangau (Import)	1708	1727	2,95E+12
Inn	Oberaudorf (Import)	9712	1278	1,24E+13
Isar	Mittenwald (Import)	400	1825	7,30E+11
Main	Aschaffenburg (Export)	17914	696	1,25E+13
	Summe/Differenz Bayern:	75169		7,20E+13
	Fläche Bayern:	70550		*6,75E+13

*auf Fläche Bayerns korrigierte Niederschlagsmenge

Zur Abschätzung wie viel TFA in der Biomasse (Laub und Fichtennadeln), sozusagen als Puffer, gespeichert ist, wurden folgende Berechnungen durchgeführt. Bei einem Nadelrockengewicht (NTG) von durchschnittlich 10,4 t/ha [Ellenberg 1986] und einer Waldfläche von 2,5 Mio. Hektar [Waldzustandsbericht 1999] mit einem Fichtenanteil von rund 50% [Bundeswaldinventur 1987], ergab sich ein NTG an bayerischen Fichtennadeln von 13 Mio. Tonnen. Der Umrechnungsfaktor von Nadelrockengewicht auf Nadelfrischgewicht (NFG) NTG/NFG ist 0,45 [Burger 1937], womit sich ein Nadelfrischgewicht von 29 Mio. Tonnen ergab. Bei einem durchschnittlichen Gehalt von 85 ng/g TFA in frischen Fichtennadeln ergab sich ein Depot von 2,5 t TFA in Fichtennadeln Bayerns. Ging man von ähnlichen TFA-Gehalten in den Nadeln/Blättern der anderen Baumarten aus [Weissflog 2001], so lag die Gesamtmenge bei 5 t TFA im Laub/Nadeln der bayerischen Bäume. Davon ließ sich eine Remobilisierung der TFA anhand dem Laubanteil von Laubbäumen und Lärchen durch Blattabwurf und Verrottung mit 1,7 t/a TFA berechnen.

Tab. 28 zeigt die Bilanzierung der TFA-Mengen über den Eintrag durch nasse Deposition in die bayerischen Flüsse. Da in nicht ariden Gebieten die trockene Deposition von TFA aufgrund dessen Verteilungsgleichgewichte nur einen geringen Anteil an der Gesamtdeposition darstellt [Bowden 1998; Berg 2000], wurde sie in dieser Bilanz vernachlässigt. Die sich aus der Gesamtbilanz ergebende Differenz von 5,2 t/a muss anderen Quellen, wie der direkten Einleitung von TFA-haltigen Abwässern zugeordnet werden [Berg 2000]. Abb. 44 zeigt die graphische Darstellung der Bilanz in prozentualen Anteilen. Zusätzlich sind die TFA-Puffer-Zonen Biomasse und Grundwasser dargestellt, da 30% des Niederschlages im Austausch mit dem Grundwasser stehen [UBA 1992], wovon 85% eine mittlere Verweilzeit von wenigen Jahre (bis zu 10 Jahren) haben und 15% mit tieferen Grundwasserregionen im Austausch stehen, deren Austauschraten mehrere hundert oder tausend Jahre betragen [Seiler 1995].

Tab. 28: Bilanzierung der TFA-Mengen in Bayern [t/a] bei durchschnittlich 80 ng/L TFA im Niederschlag.

TFA [t/a]		
5,4	46%	nasse Deposition
1,2	10%	Import mit Flusswasser
5,2	44%	andere Quellen
11,8	100%	Export mit Flusswasser

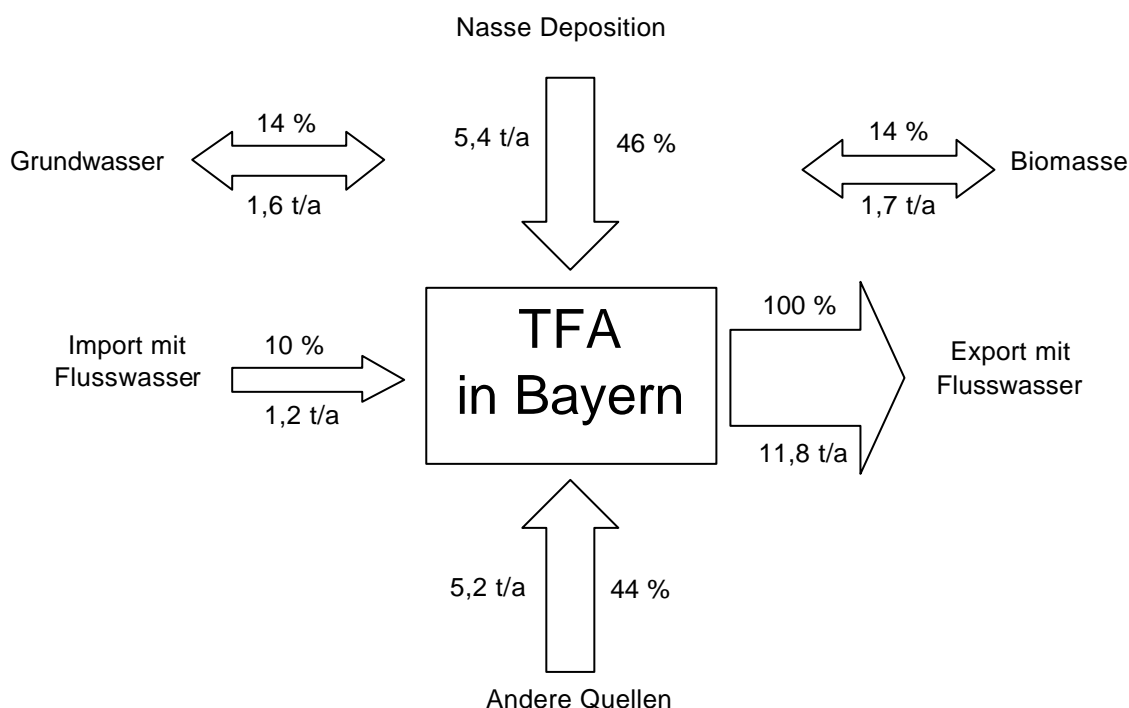


Abb. 44: Bilanzierung von TFA in Bayern

3.11 Vergleich mit Literaturdaten

3.11.1 Bilanzierung von TFA in der Schweiz

Im Regen und Oberflächengewässer der Schweiz wurde 1996/97 ein Monitoring der TFA-Konzentrationen durchgeführt und die Massenflüsse an TFA berechnet [Berg 2000]. Zwischen <3 und 1550 ng/L TFA wurde im Niederschlag gefunden, das Mittel lag bei 150 ng/L und damit fast doppelt so hoch wie die mittlere TFA-Konzentration von 80 ng/L im Niederschlag Bayerns (Bereich von 5 bis 120 ng/L). Schweizerische Flüsse waren im Mittel mit 87 ng/L (Bereich von 12 bis 328 ng/L) mit TFA belastet, während die bayerischen Flüssen TFA-Gehalte zwischen 40 und 265 ng/L hatten. Im Mittel waren die bayerischen Flüsse jedoch mit 125 ng/L TFA zu etwa 50% höher belastet. Das Wasser der Schweizerischen Seen hatte im Mittel 130 ng/L, der Bereich schwankte zwischen 37 und 360 ng/L. Die in Bayern beprobten Seen hatten TFA-Gehalte zwischen 50 und 465 ng/L, wobei das Mittel bei 140 ng/L lag. Eine Beprobung von Koniferennadeln oder anderer Biomasse wurde von der Schweizerischen Arbeitsgruppe nicht durchgeführt. Die Bilanzierung der TFA in der Schweiz ergab 96% Eintrag durch nasse Deposition, 4% Eintrag wurde den städtischen Kläranlagen zugeschrieben, da Untersuchungen im Mittel nur $0,2$ ng/L TFA in deren Abwässern gefunden haben. Dem gegenüber wurde der Eintrag von industriellen Kläranlagen in die Umwelt nicht in der Massenbilanz berücksichtigt, obwohl dort TFA-Konzentrationen bis 206 ng/L gefunden wurden. Vom Gesamteintrag wurden 38% mit dem Flusswasser exportiert. Die fehlenden 62% wurden den Übergang von TFA in den Boden und in das Grundwasser zugeordnet, wo es sich aufgrund seiner Persistenz mit der Zeit anreichern soll. Eine Aufnahme der TFA durch Biomasse wurde nicht berücksichtigt, obwohl Biomonitoring von schweizerischen Koniferennadeln hohe Gehalte an TFA (bis über 1900 ng/g Frischgewicht) belegten (Kapitel 3.4).

3.11.2 TCA in Fichtennadeln

Weissflog et al führten ein Biomonitoring der Gehalte an TCA in Kiefernadeln in Südrussland 1997 [Weissflog 1999] und in Koniferennadeln und Blättern von Laubbäumen in der Nähe von Tetrachlorethen emittierenden Industrien durch [Weissflog 2001]. Sie fanden wesentlich höhere Gehalte (1997: 3 bis 69 µg/g TCA in frischen Kiefernadeln) in Südrussland als in Fichtennadeln Bayerns. Die TCA-Gehalte von Koniferennadeln in hochverschmutzten Gegenden Südamerikas, Afrikas und Europas 1996-1999 lagen zwischen 25 und 120 ng/g. In weniger belasteten Gegenden wurden TCA-Gehalte zwischen 10 und 20 ng/g gefunden, Hintergrund-Standorte hatten Gehalte zwischen 2 und 8 ng/g. Die höheren Gehalte könnten einerseits von der höheren Belastung durch die an diesen Probenahmestellen vorhandenen industriellen Emissionen herrühren, andererseits durch die angewandte Analytik über die Bestimmung von Chloroform nach thermischer Decarboxilierung des TCA verursacht worden sein. Bei dieser Methode werden die Gehalte an molekularem Chloroform [Haselmann 2000] oder thermolabiler Verbindungen anderer Inhaltsstoffe der Pflanzenmatrix die eine abspaltbare Trichlormethyl-Gruppe als Molekülbestandteil besitzen miterfasst und erhöhen die scheinbaren TCA-Gehalte. Ein Vergleich mit anderen Methoden zur Bestimmung des TCA wurde nicht durchgeführt. In dieser Untersuchung wurden niedrigere Gehalte in Birkenblättern als in Fichtennadeln gefunden. Da die Birke im Vergleich zur Fichte einen höheren Transpirationsstrom besitzt, wurde angenommen, dass die Aufnahme von TCA über die Wurzel und den Transpirationsstrom nicht der alleinige und hauptsächliche Aufnahmeweg ist, sondern auch die Aufnahme über die Atmosphäre (z.B. Deposition von Aerosolen) einen entscheidenden Anteil daran hat. Jedoch erfolgte keine Berücksichtigung des unterschiedlichen Blattflächenindex (Blattoberfläche pro Bodenflächeneinheit) von Birke und Fichte. Außerdem können Halogenacetate aus älteren Fichtennadeln beim Wachstum der neuen Nadeln zusammen mit anderen Nährstoffen in die neuen Nadeln verlagert werden, was sich aus den beobachteten Abnahmen einiger TFA-Gehalte im Jahresverlauf 1998/99 zur Zeit des Wachstums der neuen Nadeln schließen lässt (Kapitel 3.2). Birkenblätter werden im Herbst abgeworfen, wodurch auch Halogenacetate mit dem welken Laub abgegeben

werden können. Beide Effekte können zu den beobachteten Unterschieden der TCA-Gehalte beigetragen haben.

3.11.3 TFA in Ozeanwasser des Pazifischen und Atlantischen Ozeans

Frühere Untersuchungen zu TFA-Gehalten im oberflächennahen Wasser des Atlantiks ergaben Werte zwischen 70 und 250 ng/g, des Pazifiks 200 ng/g [Klein 1997]. Sie bestätigten die in dieser Arbeit gefundenen Werte. Niedrigere TFA-Gehalte mancher Proben, die alle in Ufernähe und nahe der Oberfläche gesammelt wurden, könnten infolge Verdünnung des Meerwassers durch Regen oder in der Nähe eingemündetes Flusswasser verursacht worden sein.

Tiefenprofile des Pazifiks, die von der Arbeitsgruppe Dr. Scott am National Water Research Institute in Burlington, Kanada durchgeführt wurden, zeigten eine sprunghafte, gradientenlose Verteilung von TFA-Gehalten zwischen 0 und 180 ng/L, die nicht mit den im Pazifik vorkommenden Strömungen oder Tiefenprofilen anderer Wasserinhaltsstoffe erklärt werden konnte. Eine Alterbestimmung der Proben wurde nicht durchgeführt. Inwieweit die in Burlington angewandte Analytik durch Störfaktoren, wie z.B. dem hohen Salzgehalt der Proben, beeinflusst wurde, wurde nicht bekannt gegeben [Scott 1998; Schöler 2000].

4. Schlussbetrachtungen

Eines der wichtigsten Ziele dieser Arbeit war es, Tendenzen im zeitlichen Verlauf der Halogenacetat-Konzentrationen durch den Vergleich der aktuellen Daten mit denen aus den Untersuchungen vorheriger Jahre zu erkennen, gegebenenfalls auch regionale Unterschiede im Ausmaß der Belastung festzustellen und vorangegangene Feststellungen zu verifizieren. Anhand der dabei gewonnenen TFA-Konzentrationen in den Umwelt-Matrizes Fichtennadeln, Oberflächenwasser und Niederschlag, sollte TFA in Bayern bezüglich Import und Export bilanziert werden. Außerdem sollten noch unbekannte TFA-Quellen aufgedeckt werden und die Frage geklärt werden, ob TFA rein anthropogenen Ursprungs ist.

4.1 Tendenzen

4.1.1 Trifluoracetat (TFA)

Der Vergleich der TFA-Gehalte in Fichtennadeln Herbst 1997 mit denen im Frühjahr 1998 zeigte, dass diese bereits nach einem Zeitraum von etwa 6 Monaten klar erkennbar angestiegen waren. Bemerkenswert beim Vergleich mit den Daten aus den Jahren 1993/96 war, dass 1997/98 keine Probe unter 20 ng/g TFA lag, während in den Jahren 1993/96 dies bei 16 von 41 Standorten der Fall war. Zusammen mit der Erhöhung der Spitzen- und Mittelwerte um ca. 30% deutete dies eine weiter fortschreitende Akkumulation von TFA in Fichtennadeln und eine zunehmende Belastung der Umwelt an. Die räumliche Verteilung entsprach im wesentlichen der in den Vorjahren. Spitzenwerte waren um Nürnberg und Regensburg festzustellen. Eine relativ geringere Belastung Nordost-Bayerns wurde in Proben von 1997/98 bestätigt, jedoch war ein Anstieg der Konzentrationen in Richtung Osten zu erkennen, womit das Gebiet mit geringer belasteten Fichtennadeln in Bayern kleiner wurde. Der beobachtete Anstieg ließ sich im folgenden Jahr noch weiter verfolgen. Die TFA-Gehalte in Fichtennadeln von Juli 1998 bis Juli 1999 waren im Mittel mit 85 ng/g belastet während die Mittelwerte im Herbst 1997 noch bei 43 ng/g und im Frühjahr 1998 noch bei 65 ng/g lagen. Eine stetige Anreicherung von TFA mit zunehmendem Nadelalter konnte jedoch im Laufe eines Jahres an einjährigen

Fichtennadeln nicht nachgewiesen werden. Es war eher zu beobachten, dass im Frühjahr, wenn neue Nadeln wachsen, die TFA-Gehalte in den einjährigen Nadeln abnehmen. Zu erklären wäre diese Beobachtung mit einem Abtransport der akkumulierten TFA zusammen mit Nährstoffsalzen aus den älteren Nadeln in die neu wachsenden Nadeln. Ebenso kann eine Verdünnung durch die erhöhte Wasseraufnahme der Bäume während des „Austreibens“ im Frühjahr eine Erklärung für die beobachtete Abnahme der Gehalte gewesen sein. Klimatische Eigenschaften und die Nähe zu vermuteten industriellen Quellen konnten Unterschiede in den TFA-Gehalten von bayerischen Fichtennadeln erklären. Die mit im Mittel 54 ng/g etwas niedriger liegenden TFA-Gehalte in finnischen Kiefernadeln 1999 könnten auf die geringere anthropogene Hintergrundbelastung im schwächer besiedelten Finnland zurückzuführen sein. Die TFA-Gehalte der schweizerischen Koniferennadeln lagen, außer bei den Standorten Lens und Visp, im Bereich der deutschen Fichtennadeln von 1999. Die im industriell geprägten Rhonetal liegenden Standorte Visp und Lens, in dieser Region lagen mit 1040 bzw. 305 ng/g deutlich höher als alle anderen bisher beprobten Koniferen (Maximum in Bayern: 275 ng/g). Die klimatischen Standortbedingungen (*Tab. 4*) spielten im Vergleich zu der Quellennähe (industrielle Emissionen) eine untergeordnete Rolle.

Die Gehalte im Oberflächenwasser der beprobten bayerischen Flüsse waren in ihren Unterläufen um 130 bis 300 % stärker belastet, als in ihren Oberläufen. Ein Eintrag von TFA musste also in Bayern stattgefunden haben, sei es durch industrielle oder städtische Abwässer. Der Eintrag durch Regen bei einem durchschnittlichen Gehalt von 80 ng/L kann diese höheren Flussgehalte allein durch Anreicherung infolge von Wasser-Verdunstung, wie es als Begründung in früheren Studien angeführt wurde [Klein 1997], nicht erklären. Die Oberläufe von Inn, Lech und Isar sind im Mittel so schwach mit TFA belastet wie Regen, es ist demnach zu keinen nachweisbaren TFA-Einleitungen im alpinen Ursprungsgebiet oder im Flussverlauf in Österreich gekommen.

Die TFA-Gehalte in bayerischen Seen (außer Altmühlsee) entsprachen mit ca. 70 ng/L der mittleren Konzentration im Regen. Eine Einleitung von stark TFA-haltigen Abwässern findet in den beprobten Seen demnach nicht statt. Der Altmühlsee war mit 450 ng/L etwa 6mal so hoch belastet wie die anderen beprobten Seen. Die Einleitung von TFA-haltigen Abwässern oder die Freisetzung von auf/im Boden

deponierten TFA und aus absterbender Biomasse nach der Flutung einer Fläche 3,3 km² vor 10 Jahren könnte zu diesem TFA-Gehalt geführt haben.

Meerwasser aus dem Mittelatlantik und dem Antarktischen Ozean wiesen in allen beprobten Tiefen bis zu 4150 mbzw. 2000 m einen TFA-Gehalt von 200 ng/L auf. Das Mittelmeer (bei Milos) hatte einen etwas höheren Gehalt von 230 ng/L, entsprechend dem höheren NaCl-Gehalt, bedingt durch stärkere Verdunstung, im Vergleich zum atlantischen Ozean. Die ermittelten TFA-Gehalte waren in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen früherer Studien [Klein 1997].

4.1.2 Andere Halogenacetate

In den Fichtennadel-Proben von Herbst 1997 und Frühjahr 1998 kann im Gegensatz zu früheren Proben erstmals DFA quantitativ nachgewiesen werden, was ein Indiz für den allgemeinen Anstieg der Konzentrationen an fluororganischen Fremdstoffen in der Umwelt sein könnte. Die gefundenen Minimalwerte liegen allerdings nur knapp über den Blindwerten und teilweise unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die Standorte, bei denen DFA-Konzentrationen von mehr als 0,2 ng/g vorliegen, haben Abstände von weniger als 30 km von einer größeren Stadt. Die molaren DFA-Konzentrationen sind im Vergleich zur TFA ca. 400fach geringer.

Auch für CDFA werden bei den Fichtennadeln vom Frühjahr 1998 tendenziell höhere Werte gefunden als bei Nadeln vom Herbst 1997. Aus früheren Untersuchungen von Fichtennadeln liegen nur wenige Daten für CDFA vor, was wie bei DFA für den allgemeinen Anstieg der Konzentrationen an fluororganischen Fremdstoffe in der Umwelt spricht. Die molaren Konzentrationen an CDFA liegen etwa 40 % über denen von DFA und entsprechen ungefähr einem 300stel der TFA-Belastung. Konzentrationen auf.

MCA ist eine biologisch abbaubare Verbindung. Die im pflanzlichen Gewebe gefundenen Gleichgewichtskonzentrationen sind von den relativen und absoluten Geschwindigkeiten von Deposition/ Invasion und Elimination abhängig, weswegen zeitliche und geographische Abhängigkeiten nicht ohne zusätzliche Untersuchungen abgeleitet werden können. Für MCA lassen sich im Zeitraum Herbst 1997 / Frühjahr

1998 keine Tendenzen erkennen. Die maximal ermittelte MCA-Konzentration lag bei 18 ng/g. Spitzenwerte von bis zu 66 ng/g, wie sie bei Nadeln von 1995 gefunden wurden, traten diesmal nicht auf. Die Konzentrationen entsprachen in ihrer Größenverteilung im wesentlichen denen der Nadeljahrgänge 1992 - 94. Die MCA-Konzentrationen in schweizerischen Koniferennadeln 1999 und den Kiefernadelproben Finnlands 1999 lagen ebenfalls auf niedrigem Niveau der bayerischen Fichtennadeln.

Für DCA wurden innerhalb von 6 Monaten (Herbst 97 – Frühjahr 98) sowohl Abnahmen, als auch teilweise deutliche Zunahmen der Konzentrationen beobachtet. Spitzenwerte entsprachen in ihrer Größenordnung den Werten der Nadeljahrgänge 1992 - 96.

TCA konnte an den Standorten mit relativ hoher Belastung eine Zunahme der Konzentrationen in Fichtennadeln zwischen Herbst 1997 und Frühjahr 1998 verzeichnen. Bei einigen niedrig belasteten Standorten konnte eine leichte Abnahme vom Herbst 1997 zum Frühjahr 1998 zu verzeichnet werden. In der Größenordnung entsprachen die Werte denen der untersuchten Nadeljahrgänge 1992-96. Die TCA-Gehalte in den schweizerischen Koniferen-Nadelproben 1999 lagen insgesamt etwas niedriger als in den bayerischen Proben. In den finnischen Kiefernadelproben lagen die TCA-Gehalte mit im Mittel 23 ng/g deutlich höher, was schon in früheren Studien beobachtet wurde [Stahl 1998]. Dies kann durch den so genannten „globalen Kühleffekt“ begründet werden, der auch bei den polychlorierten Biphenylen (PCBs) beobachtet wurde [Ballschmiter 1992]. Die in Finnland vorherrschenden geringen Temperaturen führen einer Anreicherung der flüchtigen Vorläufersubstanzen von TCA (z.B. Trichlorethen) in der Atmosphäre dieses kälteren Erdteils.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass alle Daten zur Belastung von Fichtennadeln mit fluorhaltigen Acetaten auf einen Anstieg der Umweltbelastung durch Fluororganika hindeuten, während die Chloracetate in Bayern und der Schweiz zur Zeit auf einem gegenüber früheren (achtziger Jahre) niedrigeren Niveau unverändert sind, während TCA in Kiefernadeln Finnlands weiterhin höhere Konzentrationen aufweist.

4.2 Bilanzierung von TFA

Die bei der Bilanzierung von TFA erhalten Ergebnisse zeigten, dass der TFA-Eintrag einmal über die nasse Deposition (46% Stoffeintrag) zum anderen über den Import mit dem Wasser der Flüsse Donau, Lech, Isar und Inn (insgesamt 10% Stoffeintrag) stattgefunden hat. Der Export von TFA wurde allein dem aus Bayern hinausfließendem Flusswasser zugeordnet (100% Stoffaustrag). Die verbleibenden 44% Stoffeintrag in das Flusswasser Bayerns wurden kommunalen und industriellen Abwässern zugeschrieben (siehe Kap. 4.3 TFA-Quellen). Die gesamte Eintrag von TFA in Bayern durch nasse Deposition (5,4 t/a) und Abwässer (5,2 t/a) beträgt 10,6 t pro Jahr. Zusammen mit den 1,2 t/a aus dem Import mit Flusswasser, wurden 11,8 t TFA pro Jahr (Juli 1998 – Juli 1999) mit Flusswasser aus Bayern exportiert. Grundwasser und Biomasse tragen sowohl zum Eintrag, als auch zum Austrag von TFA bei und sind deshalb als Pufferzonen anzusehen. Dieser TFA-Austausch, der die Bilanz nicht veränderte, wurde mit 1,6 t/a für Grundwasser und mit 1,7 t/a für Biomasse (Blattabwurf und Verrottung) abgeschätzt.

4.3 TFA-Quellen

Zur Überprüfung, ob TFA-Quellen mit der industriellen Dichte bestimmter Standorte korrelieren, wurde ein spezielles Monitoring-Programm in bayerischen Schneeproben aus dem Ballungsraum Nürnberg/Fürth/Erlangen im Dezember 1998 durchgeführt. Der Schnee hatte TFA-Gehalte zwischen 5 und 60 ng/kg und konnten in vier Gruppen unterschiedlicher Konzentrationsstärken eingeteilt werden. Unter Berücksichtigung der westlichen Windrichtung zur Zeit der Probenahme, ergab der Vergleich von Lage der höchstbelasteten Probenahmeorte mit der dort ansässigen Industrie, dass in der Nähe (und etwas westlich) von allen stark belasteten Standorten Maschinenbau-Firmen ansässig waren. Das im Maschinenbau zum Schutz von Metalloberflächen beim Schweißen verwendete Teflon-Spray, zersetzt sich unter thermischer Belastung zu gasförmiger TFAA [Ellis 2001a] und kann mit der Abzugsluft in die Atmosphäre emittiert werden.

Biomonitoring von Halogenessigsäuren in Fichtennadeln Bayerns 1997/98 zeigten an manchen Standorten (z.B. Heßdorf und Hollfeld) ein erhöhtes Aufkommen von fluorierten Halogenacetaten (TFA, DFA und CDFA). Bestimmte Emittenten von Fluororganika, wie Industrie oder Müllverbrennungsanlagen, konnten nicht zugeordnet werden.

Untersuchungen von Schweizerischen Koniferennadeln 1999 ergaben hohe TFA-Gehalte im industriell geprägten Rhonetal. Der höchste TFA-Wert wurde in Koniferennadeln von Visp gefunden (1040 ng/g). Dieser Wert übertrifft ein Vielfaches alle anderen in Koniferennadeln aus Bayern, Finnland und der Schweiz gefundenen TFA-Gehalte. Die in Visp ansässige chemische Industrie könnte als Quelle von atmosphärischen TFA (z.B. direkte Emission gasförmiger TFAA) in Frage kommen.

Die im Wasser des Mittelatlantik und des Antarktischen Ozeans bestimmten TFA-Gehalte zeigten keinen Zusammenhang mit dem zunehmenden Alter der Wasserschichten bei zunehmender Tiefe, sondern eine annähernd homogene Verteilung von TFA mit etwa 200 ng/L, also auch in Meereswasser, welches nicht unter anthropogenen Einfluss stand. Eine Hochrechnung auf die Weltmeere ergab 268 Millionen Tonnen TFA, die Emissionen aus geologischen oder biologischen TFA-Quellen zugeordnet werden müssen.

Zusammenfassend lässt sich für TFA schließen, dass die Quellen der gefundenen Konzentrationen in der globalen Umwelt in zwei Kategorien eingeteilt werden können: (a) im Niederschlag, in Oberflächenwasser und in Koniferennadeln scheint TFA weitgehend aus anthropogenen Quellen wie Fluorpolymer-Thermolyse und Emissionen chemischer Industrie zu stammen, woran die Freisetzung von HFCs wahrscheinlich nur einen geringen Anteil hat; (b) im Wasser der Ozeane stammt es hauptsächlich von bis jetzt unbekannten natürlichen Quellen. TFA akkumuliert in den Ozeanen, die die letzten Senken dieser stark hydrophilen, vollkommen persistenten Chemikalie darstellen.

5. Literaturverzeichnis

Ahrer W. & Buchberger W.; Determination of Haloacetic Acids by the Combination of Non-Aqueous Capillary Electrophoresis and Mass Spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **1999**, 365, S. 604-609.

Ballschmiter K; Transport und Verbleib organischer Verbindungen. *Angewandte Chemie* **1992**, 104, S. 501-528.

Bayer. Klimaforschungsverbund; Klimaatlas von Bayern auf CD-ROM. *BayFORKLIM (Bayerisches Klimaforschungsprogramm)*, München **1996**.

Berends A. G., Boutonnet J. C., de Rooij C. G. & Thompson R. S.; Toxicity of Trifluoroacetate to Aquatic Organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry* **1999**, 18, S. 1053-1059.

Berg M., Müller S. R., Mühlemann J., Wiedmer A. & Schwarzenbach R. P.; Concentrations and Mass Fluxes of Chloroacetic Acids and Trifluoroacetic Acid in Rain and Natural Waters in Switzerland. *Environmental Science & Technology* **2000**, 34, S. 2675-2683.

Bott T. L. & Standley, L. J.; Incorporation of Trifluoroacetate, a Hydrofluorocarbon Decomposition by Product, by Freshwater Benthic Microbial Communities. *Water Research* **1999**, 33, S. 1538-1544.

Boutonnet J. C., Bingham P., Calamari D., de Rooij C., Franklin J., Kawano T., Libre J. M., McCulloch A., Malinverno G. Odom J. M., Rusch G. M., Smythe K., Sobolev I., Thompson R. & Tiedje J. M.; Environmental Risk Assessment of Trifluoroacetic Acid. *Human and Ecological Risk Assessment* **1999**, 5, S. 59-124.

Bowden D. J., Clegg S. L. & Brimblecombe P.; The Henry's Law Constant of Trifluoroacetic Acid and its Partitioning into Liquid Water in the Atmosphere. *Chemosphere*, **1996**, 32, S. 405-420.

Bowden D. J., Clegg S. L. & Brimblecombe P.; The Henry's Law Constants of the Haloacetic Acids. *Journal of Atmospheric Chemistry* **1998**, 29, S. 85-107.

Bringmann G. & Kühn R., *Water Research*, **1980**, 14, S. 231-241.

Bundeswaldinventur (BWI) 1986-1990, Bayerische Ergebnisse, *Bundesanstalt für Forst- und Holzwirtschaft* **1987**.

Burger H.; Holz, Blattmenge, Zuwachs. Nadelmenge bei Föhren und Fichten verschiedener Herkunft. *Mitteilungen der Schweiz* **1937**, AFV 20, S. 101-114.

Cahill T. M., Benesch J. A., Gustin M. S., Zimmerman E. J. & Seiber J. N.; Simplified Method for Trace Analysis of Trifluoroacetic Acid in Plant, Soil, and Water Samples Using Headspace Gas Chromatography. *Analytical Chemistry* **1999**, 71, S. 4465-4471.

Cahill T. M. & Seiber J. N.; Regional Distribution of Trifluoroacetate in Surface Waters Downwind of Urban Areas in Northern California. USA. *Environmental Science & Technology* **2000**, 34, S. 2909-2912.

Cahill T. M., Thomas C. M., Schwarzbach S. E. & Seiber J. N.; Accumulation of Trifluoroacetate in Seasonal Wetlands in California. *Environmental Science & Technology* **2001**, 35, S. 820-825.

Chellam S.; Effects of Nanofiltration on Trihalomethane and Haloacetic Acid Precursor Removal and Speciation in Waters Containing Low Concentrations of Bromide Ion. *Environmental Science & Technology* **2000**, 34, S. 1813-1820.

Doney S.C. & Bullister J. L.; *Deep-Sea Research* **1992**, 39, S.1857-1883 .

Ellenberg H. et al.; Ökosystemforschung. Ergebnisse des Sollingprojekts 1966-1986, *Ulmer-Verlag Stuttgart* **1986**.

Ellis D. A., Martin J. W., Muir D. C. G. & Mabury S. A.; Development of an F-19 NMR Method for the Analysis of Fluorinated Acids in Environmental Water Samples. *Analytical Chemistry* **2000a**, 72, S. 726-731.

Ellis D. A. & Mabury S. A.; The Aqueous Photolysis of TFM and Related Trifluoromethylphenols. An Alternate Source of Trifluoroacetic Acid in the Environment. *Environmental Science & Technology* **2000b**, 34, S. 632-637.

Ellis D. A., Mabury S. A., Martin J. W. & Muir D. C. G.; Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment. *Nature* **2001a**, 412, S. 321-324.

Ellis D. A., Hanson M. L., Sibley P. K., Shahid T., Fineberg N. A., Solomon K. R., Muir D. C. G. & Mabury S. A.; The Fate and Persistence of Trifluoroacetic and Chloroacetic Acids in Pond Waters. *Chemosphere* **2001b**, 42, S. 309-318.

Ells B., Barnett D. A., Purves R. W. & Guevremont R.; Detection of Nine Chlorinated and Brominated Haloacetic Acids at Part-Per-Trillion Levels Using ES-FAIMS-MS. *Analytical Chemistry* **2000**, 72, S. 4555-4559.

Frank H.; Airborne Chlorocarbons, Phytooxidants, and Forest Decline. *Ambio* **1991**, 20, S. 13-18.

Frank H., Scholl H., Renschen D., Rether B., Laouedj A. & Norokorpi Y.; Haloacetic Acids, Phytotoxic Secondary Air Pollutants. *Environmental Science & Pollution Research* **1994**, 1, S. 4-14.

Frank H., Renschen D., Klein A. & Scholl, H.; Trace Analysis of Airborne Haloacetates. *Journal of High Resolution Chromatography* **1995**, 18, S. 83-88.

Frank H., Klein, A. & Renschen D.; Environmental Trifluoroacetate. *Nature* **1996**, 382, S. 34.

Frank H., Christoph E. H., Holm-Hansen O. & Bullister J. L; Trifluoroacetate in Ocean Waters. *Environmental Science & Technology* **2002**, 1, S. 12-15.

Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft; Gewässerbeschaffenheit in Bayern, Fließgewässer 1998, München **2000**.; Fließgewässer 1999 (schriftliche Mitteilung).

Deutscher Wetterdienst; schriftliche Mitteilungen über Niederschlagsmengen in Bayern **1998/1999**.

Gros P. M.; Diplomarbeit. Lehrstuhl für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Universität Bayreuth **2002**.

Harnish J., Frische M., Borchers R., Eisenhauer A. & Jordan A.; Natural Fluorinated Organics in Fluorite and Rocks. *Geophysical Research Letters* **2000**, 27, S. 1883-1886.

Haselmann K. F., Laturnus F., Svensmark B. & Grøn C.; Formation of Chloroform in Spruce Forest Soil – Results from Laboratory Incubation Studies. *Chemosphere* **2000**, 41, S. 1769-1774.

Joint Assessment of Commodity Chemicals No. 38; Monochloroacetic Acid and its Sodium Salt. ISSN-0773-6339-38, Brussels **1999**.

Jordan A. & Frank H.; Trifluoroacetate in the Environment. Evidence for Sources Other Than HFC/HCFCs. *Environmental Science & Technology* **1999**, 33, S. 522-527.

Kanakidou M., Dentener F. J. & Crutzen P.J.; A Global Three-Dimensional Study of the Fate of HCFCs and HFC-134a in the Troposphere. *Journal of Geophysical Research* **1995**, 100, S. 18781-18801.

Kim B. R., Suidan M. T., Wallington T. J. & Du X.; Biodegradability of Trifluoroacetic Acid. *Environmental Engineering Science* **2000**, 17, S. 337-342.

Klein A.; Dissertation. Lehrstuhl für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Universität Bayreuth **1997**.

Kotamarthi V. R., Rodriguez J. M., Ko M. K. W., Tromp T. K., Sze N. D. & Prather M. J.; Trifluoroacetic Acid From Degradation of HCFCs and HFCs: A Three-Dimensional Modeling Study. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **1998**, 103, S. 5747-5758.

Kühn R. & Pattard M.; *Water Research*, **1990**, 24, S. 31-38.

LfU – Landesamt für Umweltschutz, Bayern; FuE-Projekt ; *Monitoring des prioritären Altstoffs Trichloressigsäure (TCA) und anderer Halogenacetate in Nadelproben aus dem Standortfichten-Meßnetz des LfU*. Endbericht **1997**.

LFU – Landesamt für Umweltschutz, Bayern; *Fortsetzung der Untersuchungen zur Belastung der bayerischen Standortfichten mit Halogenacetaten*. Endbericht **1999**.

Linder R. E., Klinefelter G. R., Strader L. F., Suarez J. D. & Roberts N. L.; *Reproductive Toxicology* **1997**, 11 (5), S. 681-688.

Loos R. & Barceló D.; Determination of Haloacetic Acids in Aqueous Environments by Solid-Phase Extraction Followed by Ion-Pair Liquid Chromatography-Electrospray Ionization Mass Spectrometric Detection. *Journal of Chromatography A* **2001**, 938, S. 45-55.

Martin J. W., Franklin J., Hanson M. L., Solomon K. R., Mabury S. A., Ellis D. A.; Scott B. F. & Muir D. C. G.; Detection of Chlorodifluoroacetic Acid in Precipitation: A Possible Product of Fluorocarbon Degradation. *Environmental Science & Technology* **2000**, 34, S. 274-281.

Martinez D., Borrull F., Calull M., Ruana J. & Colom A.; Application of Solid-Phase Extraction Membrane Disks in the Determination of Haloacetic Acids in Water by Gas Chromatography Mass Spectrometry. *Chromatographia* **1998a**, 48, S. 811-816.

Martinez D., Borrull F., Calull M., Ruana J. & Colom A.; Capillary Zone Electrophoresis With Indirect UV Detection of Haloacetic Acids in Water. *Journal of Chromatography A* **1998b**, 808, S. 229-236.

Mashino M., Ninomiya Y., Kawasaki M., Wallington T. J. & Hurley, M. D.; Atmospheric Chemistry of $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$: Kinetics and Mechanism of Its Reactions With OH Radicals, Cl Atoms, and Ozone. *Journal of Physical Chemistry A* **2000**, 104, S. 7255-7260.

Meese C. O.; Synthese von (Pentafluorphenyl)diazomethan und 1-(Pentafluorphenyl)diazoethan. *Liebigs Annalen der Chemie* **1985**, S.1711-1714.

Moore G. & Fischer S.; SIDS Initial Assessment Report on the OECD HPV Chemical Trichloroacetic Acid (TCA), *KEMI:SOLNA*, Schweden, **1994**.

OECD (Organisation for Economic Cooperation and Development) – Existing Chemicals Programme. *Screening Information Data Shet. Initial assessment profile: Trichloroacetic acid* **1997**.

Orsi A. H., Johnson G. C. & Bullister J. L.; *Progress in Oceanography* **1999**, 43, S. 55-109.

Rappoport Z.; Handbook of tables for organic compound identification. 3.Auflage, *CRC-Press, Cleveland*, **1976**, S. 428-433.

Römpf A., Klemm O., Fricke W. & Frank H.; Haloacetates in Fog and Rain. *Environmental Science & Technology* **2001**, 35, S. 1294-1298.

Rostad C. E., Martin B. S., Barber L. B. & Leenheer J. A.; Effect of a Constructed Wetland on Disinfection Byproducts: Removal Processes and Production of Precursors. *Environmental Science & Technology* **2000**, 34, S. 2703-2710.

Sarrión M. N., Santos F. J. & Galceran M. T.; In Situ Derivatization/Solid Phase Microextraction for the Determination of Haloacetic Acids in Water. *Analytical Chemistry* **2000**, 72, S. 4865-4873.

Schlosser P. , Bullister J. L. & Bayer R.; *Marine Chemistry* **1991**, 35, S. 97-122.

Schöler H. F.; Posterbeitrag am International Symposium of Haloacetic Acids and Shortchain Halocarbons: Sources and Fate in the Environment in Toronto, Kanada **2000**.

Scott B. F.; Posterbeitrag am International Symposium of Atmospheric Reactive Substances (ARS) in Bayreuth **1998**.

Scott B. F., Mactavish D., Spencer C., Strachan W. M. J. & Muir D. C. G.; Haloacetic Acids in Canadian Lake Waters and Precipitation. *Environmental Science & Technology* **2000**, 34, S. 4266-4272.

Seiler K. P. & Lindner W.; Near-Surface and Deep Groundwaters. *Journal of Hydrology* **1995**, 165, S. 33-44.

Sievers H. A. & Nowlin W. D.; Antarctic Ocean and Resources variability. *Springer-Verlag, Berlin* **1988**, S. 57-80.

Smethie W. M., Fine R. F., Putzka A. & Jones E. P.; *Journal of Geophysical Research* **2000**, 105, S. 14297-14323.

Stahl M.; Diplomarbeit. Lehrstuhl für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Universität Bayreuth **1998**.

Takino M., Daishima S. & Yamaguchi K.; Determination of Haloacetic Acids in Water by Liquid Chromatography-Electrospray Ionization-Mass Spectrometry Using Volatile Ion-Pairing Reagents. *Analyst* **2000**, 125, S. 1097-1102.

Tang X., Madronich S., Wallington T. & Calamari D.; Changes in Tropospheric Composition and Air Quality. *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology* **1998**, 46, S. 83-95.

UBA (Umweltbundesamt); Wasserbilanz in Deutschland, **1992**.

Von Sydow L. M., Grimvall A. B., Boren H. B., Laniewski K. & Nielsen A. T.; Natural Background Levels of Trifluoroacetate in Rain and Snow. *Environmental Science & Technology* **2000**, 34, S. 3115-3118.

Waldzustandsbericht; *Bayerische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft (LFW)*, Freising-Weihenstephan **1999**.

Wallington T. J., Hurley M. D., Fracheboud J. D., Orlando J. J., Tyndall G. S., Sehested J., Mogelberg T. E. & Nielsen O. J.; *Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, S. 18116-18122.

Walker S. J., Weiss R. F. & Salameh P. K.; *Journal of Geophysical Research* **2000**, 105, S. 14285-14296.

Ward K. W., Rogers E. H. & Hunter E. S.; Comparative Pathogenesis of Haloacetic Acid and Protein Kinase Inhibitor Embryotoxicity in Mouse Whole Embryo Culture. *Toxicological Sciences* **2000**, 53, S. 118-126.

Weissflog L., Manz M., Popp P., Elansky N., Arabov A., Putz E. & Schüürmann G.; Airborne Trichloroacetic Acid and its Deposition in the Catchment Area of the Caspian Sea. *Environmental Pollution* **1999**, 104, S. 359-364.

Weissflog L., Pfenningsdorff A., Martinez-Pastur G., Puliafito E., Figueroa D., Elansky N., Nikonov V., Putz E., Krüger G. & Kellner K. ; Trichloroacetic Acid in the Vegetation of Polluted and Remote Areas of Both Hemispheres – Part I. Its Formation, Uptake and Geographical Distribution. *Atmospheric Environment* **2001**, 35, S. 4511-4521.

Wiegand C., Pflugmacher S., Giese M., Frank H. & Steinberg C.; Uptake, Toxicity, and Effects on Detoxication Enzymes of Atrazine and Trifluoroacetate in Embryos of Zebrafish. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2000**, 45, S. 122-131.

Wilson R. I. & Mabury S. A.; Photodegradation of Metolachlor: Isolation, Identification, and Quantification of Monochloroacetic Acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2000**, 48, S. 944-950.

Wujcik C. E., Zehavi D. & Seiber, J. N. Trifluoroacetic Acid Levels in 1994-1996 Fog, Rain, Snow and Surface Waters From California and Nevada. *Chemosphere* **1998**, 36, S. 1233-1245.

Wujcik C. E., Cahill T. M. & Seiber J. N.; Extraction and Analysis of Trifluoroacetic Acid in Environmental Waters. *Analytical Chemistry* **1998**, 70, S. 4074-4080.

Wujcik C. E., Cahill T. M. & Seiber J. N.; Determination of Trifluoroacetic Acid in 1996-1997 Precipitation and Surface Waters in California and Nevada. *Environmental Science & Technology* **1999**, 33, S. 1747-1751.

Xie Y. F., Reckhow, D. A. & Springborg, D. C.; Analyzing HAAs and Ketoacids Without Diazomethane. *Journal American Water Works Association* **1998**, 90, S. 131-138.

Xie Y. F.; Analyzing Haloacetic Acids Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Water Research* **2001**, 35, S. 1599-1602.